E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

Iulie 1995, vol.46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (7) - 1995
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

7 '95

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM S.A. RÂMNICU VÂLCEA, UNITATE DE BAZA A CHIMIEI ROMÂNESTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE IN DOMENIU

PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU PESTE 200 DE FIRME DIN 54 DE TARI

OFERA LA EXPORT PESTE 30 DE PRODUSE DINTRE CARE :

PVC suspensie
Soda caustica
Solventi clorurati
Glicoli
Amine
Lindan

COOPEREAZA CU CELE MAI BUNE FIRME DIN LUME PENTRU FORMULAREA SI CONDITIONAREA DE PESTICIDE

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce şi va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienţi pentru ambalarea produselor pesticide condiţionate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcţii
Panouri din PVC pentru construcţii

Nou Nou NOU NOU

ORSZÁGOS KÖZPONTI MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

iulie 1995
vol. 46, pag. 611 - 714
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (7) 611 - 714 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

7

C. ANDREI	615-632	Copolimeri ai dioxidului de carbon. I. Copolimerii CO_2 - epoxizi
M.L. ARSENE și S. NICULESCU	633-642	Biocataliza în medii neapoase, fundamentare teoretică și practică. III. Separarea spațială a biocatalizatorului și a solventului
D. OANA și C. BOERIU	643-646	Studiul hidrolizei enzimatice enantioselective a N-acetil-D,L-fenilalaninei, catalizată de aminoacilaza din Aspergillus Oryzae imobilizată
T. ROȘU și D. NEGOIU	647-652	Energia de activare, conductibilitatea ionică și electronică, criterii de apreciere a mobilității ionilor metalelor în fazele de tranziție termocromică pentru unele combinații anorganice
A.G. MATEESCU, F. HOJBOTĂ și C.D. MATEESCU	653-655	Influența substanțelor superficial active ca aditivi în plăcile negative din bateriile plumb-acid sulfuric
R.M. ION, F. MOISE și C. BERCU	656-658	Corelația parametri RMN-reactivitate fotochimică la tetrafenilporfina depusă pe suporturi metalice
M. GAVRILESCU, R.V. ROMAN, V. EFIMOV și L. CÂRLIGEANU	659-666	Aplicarea bilanțurilor de masă și energie în analiza proceselor de biosinteză
S. CURTEANU și Ș. UNGUREANU	667-673	Aplicații ale analizei de sensibilitate în modelarea matematică
C. SÂRBU și V. LITEANU	674-681	Regresie robustă și rezistență ponderată
V. MEREANU, A. CECAL, A. RUSU, D. CIUGUREANU, M. NICA și A. BADEA	682-686	Determinarea urmelor de uraniu prin metoda voltametrică adsorbtivă cu stripping
S. CREȚU, S. VIȘAN, M. TOMESCU și C.G. CĂLIN	687-694	Inhibitori de coroziune pentru medii de lucru cu acid sulfuric 10-17%
C. CIMPOERU	695-700	Fosfați organici, inhibitori de coroziune pentru protecția temporară a oțelului carbon
		Scurte comunicări
I. OPRIȘ, C. TOFAN și V. CIGOLEA	701-702	Obținerea acizilor naftenici sintetici prin oxidarea catalitică a unui petrol greu
M. BELCU	703-704	Îmbunătățirea performanței reactoarelor pentru oxidarea bioxidului de sulf

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

Biotehnologie 707 • Cronică 706 • Recenzii 705

CONTENTS

C. ANDREI
Carbon Dioxide Copolymers. I. CO_2-Epoxides Copolymers 615

M.L. ARSENE, S. NICULESCU
Non-Aqueous Media Biocatalysis-Theoretical and Practical Substantiation.
III. Spatial Separation of the Biocatalyst and Organic Solvent 633

D. OANA, C. BOERIU
A Study of the N-Acetyl-D,L-Phenylalanine Enantioselective Enzymatic Hydrolysis,
Catalyzed By Aminoacylase Immobilized from Aspergillus Oryzae 643

T. ROȘU, D NEGOIU
The Activation Energy, Ionic and Electronic Conductivity - Criteria for Assessing the Metal Ions
Mobility in the Thermochromic Transition Phases for Certain Inorganic Combinations. V. 647

A.G. MATEESCU, F. HOJBOTA, C.D. MATEESCU
The Superficially-Active Substances Influence as Additives in the Negative Plates
of the Lead-Sulphuric Acid Batteries 653

R.M. ION, F. MOISE, C. BERCU
The NMR-Parameters-Photochemical Reactivity to Tetraphenylporphine on Metal Supports Correlation 656

M. GAVRILESCU, R.V. ROMAN, V. EFIMOV, L. CÂRLIGEANU
Mass-and Energy Balance Application in the Biosynthesis Processes Analysis 659

S. CURTEANU, S. UNGUREANU
Sensivity Analysis Applications in Mathematical Modelling 667

C. SÂRBU, V. LITEANU
Robust Regression and Weighed Resistance 674

V. MEREANU, A. CECAL, A. RUSU, D. CIUGUREANU, M. NICA, A. BADEA
Uranium-Traces Determination by Adsorptive Stripping Voltametry 682

S. CREȚU, S. VIȘAN, M. TOMESCU, C.G. CĂLIN
Corrosion Inhibitors for the 10-17% Sulphuric Acid Containing Media 687

C. CIMPOERU
Organic Phosphates as Corrosion Inhibitors for the Carbon Steel Temporary Protection 695

Short Communications

I. OPRIȘ, C. TOFAN, V. CIGOLEA
Synthetic Naphthenic Acids Obtained by a Heavy Oil Catalytic Oxidation 701

M. BELCU
Improvement of the Sulphur Dioxide Oxidation Reactor Performances 703

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C. ANDREI
Copolymères du dioxyde de carbone.
I. Copolymères CO_2 - époxydes 615

M.L. ARSENE, S. NICULESCU
La biocatalyse dans des milieux noraqueux-consolidation théoretique et pratique.
III. La séparation spatielle du biocatalyseur et du solvant organique 633

D. OANA, C. BOERIU
L'étude de la hydrolyse enzymatique énantiosélective du N-acétyll-D,L-phénylalanine
catalisé par l' amino-acylase qui se trouve dans Aspergillus Oryzae immobilisé 643

T. ROȘU, D. NEGOIU
L'énergie d'activation, la conductibilité ionique et électronique critères d'apréciation de la mobilité des
ions des métals dans les phases de transition thermocromique pour quelques combinations anorganiques. V. 647

A.G. MATEESCU, F. HOJBOTA, C.D. MATEESCU
L'influence des substances superficiel actives comme additives dans les plaques negatives qui se trouvent dans les batteries plomb - acide sulfonique 653

R.M. ION, F. MOISE, C. BERCU
La corrélation des paramètres RMN-réactivité photochimique à la tétraphénylporphyne déposée sur les supports métaliques 656

M. GAVRILESCU R.V. ROMAN, V. EFIMOV, L. CÂRLIGEANU
L'aplication des bilans de masse et d'énergie dans l'analyse des processus de biosynthèse 659

S. CURTEANU, S. UNGUREANU
Applications de l'analyse de sensibilité dans le modelage mathématique 667

C. SÂRBU, V. LITEANU
Régression robuste et résistance pondérée 674

V. MEREANU, A. CECAL, A. RUSU, D. CIUGUREANU, M. NICA, A. BADEA
La détermination des traces d'uranium par la méthode voltamètrique adsorbtive à stripping 682

S. CREȚU, S. VIȘAN, M. TOMESCU, C.G. CĂLIN
Inhibiteurs de corrosion pour milieux de travaille à acide sulfurique 10-17% 687

C. CIMPOERU
Phosphates organiques, inhibiteurs de corrosion pour la protection temporaire d'acier-carbone 695

Courts abréviations

I. OPRIȘ, C. TOFAN, V. CIGOLEA
L'obtention des acides naphténiques synthétiques par l'oxydation catalytique d'un pétrole lourd 701

M. BELCU
L'amélioration de la performance des réactives pour l'oxydation du bioxyde de soufre 703

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

C. ANDREI
Kopolymere des Kohlendioxyds.
I. Kopolymere CO_2 - Epoxyde 615

M.L. ARSENE, S. NICULESCU
Biokathalyse in nichtwässrigen Medien-Theoretische und praktische Grundlegung.
III. Räumliche Trennung des Biokathalysators und des oraganischen Lösemittels 633

D. OANA, C. BOERIU
Studie zu der enantioselektiven enzymatischen Hydrolyse des N-Azetyl-D.L-Phenyllalanines, kathalisiert durch die immobilisierte Aminoazylase des Aspergillus Oryzae 643

T. ROȘU, D. NEGOIU
Aktivierungsenergie, Ionen-und Elektronenleitfähigkeit, Beurteilungskriterien der Metallionenbeweglichkeit in den thermochromischen Übergangsphasen für manche anorganische Verbindungen V 647

A.G. MATEESCU, F. HOJBOTA, C.D. MATEESCU
Einfluss der oberflächenaktiven Stoffe als Zusatzstoffe in den Negativplatten der Akkumulatoren Blei-Schwefelsaure 653

R.M. ION, F. MOISE, C. BERCU
Korrelation RMN-Parameter-photochemische Reaktivität bei auf den Metallträgern abgeschiedenen Tetraphenylporphin 656

M. GAVRILESCU, R.V. ROMAN, V. EFIMOV, L. CÂRLIGEANU
Anwendung der Massen-und Energie-bilanzen in der Analyse der Biosyntheseprozesse 659

S. CURTEANU, S. UNGUREANU
Anwendungen der Sensibilitätsanalyse in der mathematischen Modellierung 667

C. SÂRBU, V. LITEANU
Robuste Regression und gemässigte Widerstandsfähigkeit 674

V. MEREANU, A. CECAL, A. RUSU, D. CIUGUREANU, M. NICA, A. BADEA
Bestimmung der Uranspuren im voltametrischen Stripping-Adsorberverfahren 682

S. CREȚU, S. VIȘAN, M. TOMESCU, C.G. CĂLIN
Korrosionsinhibitoren für Arbeitsmedien mit Schwefelsäure 10-17% 687

C. CIMPOERU
Organische Phosphate, Korrosionsinhibitoren fur den zeitweiligen Schutz des Kohlenstoffstahls 695

Kurze Mitteilungen

I. OPRIȘ, C. TOFAN, V. GIGOLEA
Gewinnung von synthetischen Naphtensäuren durch die kathalytische Oxydation eines Schweröls 701

M. BELCU
Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Reaktoren für die Oxydation des Schwefeldioxyds 703

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К. АНДРЕЙ
Сополимеры двуокиси углерода. I. Сополимеры CO_2 -эпоксиды 615

М. Л. АРСЕНЕ, С. НИКУЛЕСКУ
Биокатализ в неводных средах-теоретическое и практическое обоснование.
III. Объёмное выделение биокатализатора и органического растворителя 633

Д. ОАНЭ, К. БОЕРЙУ
Исследование энантиоселективного энзиматического гидролиза N-ацетил
-D.L-фенилаланина,катализированного аминоацилазом из иммобилизированной Aspergillus Oryzae 643

Т. РОШУ, Д. НЕГОЮ
Энергия активации,ионная и электронная проводимость,критерия оценки проводимости
ионов металлов в фазах термохромного перехода для нескольких анорганических соединений V 647

А. Г. МАТЕЕСКУ, ХОЖБОТЭ, К. Д. МАТЕЕСКУ
Влияние поверхностно-активных веществ в виде аддитивов в отрицательных
пластинах из батарей:свинец-серная кислота 653

Р. М.ЙОН, Ф. МОЙСЕ, К. БЕРКУ
Корреляция RMN параметры -фотохимическая реактивность что касается осаждённого
порфирина на металических суппортах 656

М. ГАВРИЛЕСКУ, О. В. РОМАН, Р. КЫРЛИДЖЕАНУ
Применение массовых и энергетических балансов в анализе биосинтезных процессов 659

С. КУРТЕАНУ, С. УНГУРЕАНУ, В. ЕФИМОВ
Применения анализа чувствительности в математическом моделировании 667

К. СЫРБУ, В. ЛИТЕАНУ
Сильная регрессия и умеренное сопротивление 674

В. МЕРЕАНУ, А.ЧЕКАЛ, А. РУСУ, Д. ЧУГУРЕАНУ, М. ЙИКА, А. БАДЕА
Определение остатки урана при адсорбированном вольтаметрическом методе с stripping 682

С КРЕЦУ, С. ВИШАН, М. ТОМЕСКУ, К. Г. КЭЛИН
Ингибиторы коррозии для рабочей среды с серной кислотой 10-17% 687

К. ЧИМПОЕРУ
Органические фосфаты, ингибиторы коррозии для временной защиты углеродистой стали 695

Краткие сообщения

И. ОПРИШ, К. ТОФАН, В. ЧИГОЛЕА
Получение синтетических нафтенических кислот при каталитическом окислении тяжёлых нефти 701

М. БЕЛКУ
Улучшение технических качеств для окисленни двуокиси сера 703

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресуЖ
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

CONSTANTIN ANDREI

Copolimeri ai dioxidului de carbon

I. Copolimerii CO_2 - epoxizi

C.Z.: 678 : 661. 97

The carbon dioxide is an inexhaustible raw material and it is responsible for the greenhouse effect in most industrial regions of the world. Its utilization as monomer in the copolymerization processes is presented in this review. In the first part the obtaining conditions of CO_2 - epoxide copolymers (the catalysts, the reaction conditions, the stereochemistry of the copolymerization, and so on) are shown.

Asimilația dioxidului de carbon, de către plantele verzi, sub influența luminii (Fotosinteză),

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} \text{material organic} + O_2$$

este reacția din natură prin care se formează substanțe organice din material anorganic, fiind izvorul întregii materii organice pe glob.

Plantele de pe întreaga suprafață a pământului utilizează anual, 0,1% din radiația totală. Din produșii de fotosinteză sunt consumați numai 0,5% pentru hrana celor circa 4×10^9 locuitori. Acești produși reprezintă de 10 ori consumul prezent de energie al omenirii, de unde rezultă interesul crescând pentru utilizarea integrală a fotosintezei pe căi mult mai variate și mai avantajoase decât se face astăzi [1]. Cu toate acestea cantitatea dioxidului de carbon din atmosferă este în continuă creștere cu cca o jumătate de procent per an, datorită consumului mare de combustibili folosiți în industrializare și în creșterea gradului de civilizație. Numai 30% din dioxidul de carbon emis în atmosferă este absorbit de apele mărilor și oceanelor, iar restul rămâne în aer conducând la încălzirea atmosferei, așa-numitului efect de seră. În această lucrare de sinteză ne propunem să prezentăm noi utilizări ale dioxidului de carbon în domeniul obținerii de copolimeri.

Dioxidul de carbon, un compus inactiv și stabil, a fost considerat multă vreme inapt de a servi ca monomer pentru sinteza polimerilor înalți. Încercările de obținere a copolimerilor CO_2, efectuate în condiții severe de temperatură și presiune au dus la produși oligomerici cu randamente scăzute [2-4]. Descoperirea unor catalizatori de înaltă eficiență [5,6] cât și penuria de hidrocarburi au atras atenția cercetătorilor asupra utilizării acestei materii prime ieftine și disponibile în mari cantități.

În 1969, Inoue comunica sintetizarea pentru prima oară a unor policarbonați alifatici cu masă moleculară ridicată ($1,5 \times 10^5$) prin copolimerizarea mai multor epoxizi cu CO_2 în condiții moderate [7,8]. În deceniul care a urmat s-au consemnat sintezele copolimerilor binari CO_2 cu un mare număr de alți comonomeri: imine alifatice [9] și aromatice [10], diene [11], alchilvinileteri [12], diamine [13], formaldehidă [14], acrilonitril [15], cât și a unor terpolimeri [16], efectuându-se studii extensive asupra mecanismelor inițierii și propagării, asupra diferitelor sisteme catalitice ce se pot utiliza și mai recent, asupra proprietăților fizico-mecanice ale unora din copolimerii sintetizați [17].

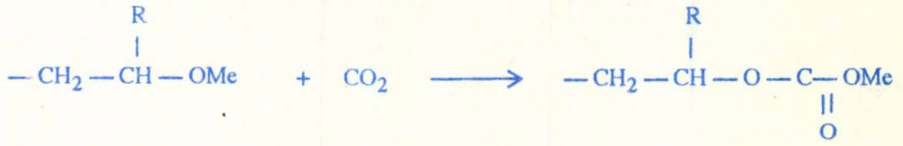
În cele ce urmează se face o trecere în revistă a datelor de literatură publicate în acest domeniu. După criterii de organizare a materialului documentar a fost ales comonomerul în copolimerizarea CO_2, aceasta deoarece copolimerii CO_2 se pot obține atât după un mecanism anionic-coordinativ,cât și prin policondensare sau macanism prin zwitterioni, utilizându-se diferite sistemee catalitice în condiții foarte variate. Copolimerii sintetizați au avut conținuturi de CO_2 de la câteva procente până la 50% mol., corespunzând unui copolimer perfect alternant.

Dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, Institutul de Tehnologie Chimică, Brazi

Copolimerii CO_2 - epoxizi

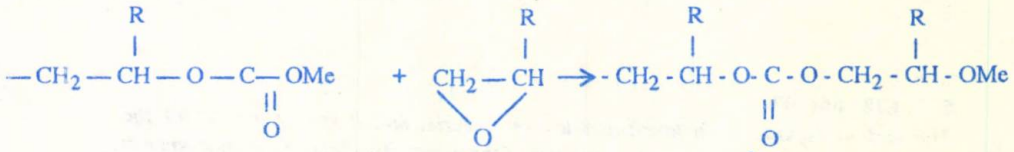
Sistemul catalitic cu ajutorul căruia s-au sintetizat pentru prima oară copolimerii CO_2 - epoxizi (Et_2Zn - H_2O) era deja utilizat pe scară largă la homopolimerizarea combinațiilor epoxidice [6]. Pentru reușita copolimerizării epoxid-CO_2 a fost însă necesară realizarea a două premize:

a) reacția dintre CO_2 și alcoxid metalic (capătul lanțului de propagare în polimerizarea epoxizilor)



și

b) reacția dintre epoxizi și carbonatul metalic format în reacția anterioară:



Inoue [7] a constatat că prima reacție are loc și în alte sisteme catalitice. În privința celei de-a doua reacții, a găsit că propenoxidul reacționează cu C_6H_5COOZn, având structură similară. Pornind de la aceste premize a reușit să sintetizeze un copolimer propenoxid - CO_2 având 88% unități propilencarbonat prin utilizarea drept catalizator a sistemului Et_2Zn -H_2O. În condiții similare s-au obținut și copolimerii CO_2 cu stirenoxid, etilenoxid și izobutilenoxid [8,18].

După această primă reușită a urmat un mare număr de studii de copolimerizare perfecționându-se în continuare sistemul ET_2Zn-H_2O și elaborându-se noi sisteme catalitice, unele prezentând eficiențe superioare.

Sisteme catalitice utilizate în copolimerizarea epoxizilor cu CO_2

Sistemul Et_2Zn-H_2O

Încă de la primele încercări, s-a constatat că Et_2Zn în sine este practic inactiv pentru copolimerizarea epoxizilor cu CO_2. Studiindu-se rolul raportului molar Et_2Zn/H_2O) în copolimerizare s-a constatat că acesta este determinant pentru randamentul copolimerizării [8].

Reacția de copolimerizare a fost efectuată în soluție utilizând drept solvent dioxan la temperatura mediului, sub presiune de CO_2, cu agitare, timp de 48 h. Amestecul de reacție a fost în final diluat cu benzen, spălat cu acid clorhidric diluat și apoi cu apă fiind în final răcit pentru a recristaliza copolimerul. Copolimerul astfel separat, s-a dizolvat în benzen și prin adăugare de metanol s-a precipitat o fracție insolubilă în acesta. Prin analiză elementară cât și din spctrele IR și RMN s-a constatat că fracția insolubilă în metanol este practic un copolimer alternant propenoxid-CO_2 adică un polipropilen carbonat, în timp ce fracția solubilă în metanol este homopolimerul propenoxidului. S-a remarcat existența unui raport optim H_2O/Et_2Zn = 1:1 pentru care atât cantitatea totală de copolimer cât și fracția insolubilă în metanol prezintă un maxim.

Efectuând copolimerizarea propenoxid-CO_2 la diferite rapoarte molare între comonomeri, s-a constatat că fracția insolubilă în metanol s-a format chiar în condițiile unui exces de propenoxid, confirmând caracterul alternant al copolimerizării. Cu creșterea presiunii de CO_2 a crescut proporția fracției insolubile în metanol, deci există posibilitatea obținerii compoziției dorite a copolimerilor prin presiunea CO_2.

S-au mai propus alte procedee de copolimerizare, utilizând variante cu modificări minore ale sistemului Et_2Zn-H_2O propus inițial. Astfel, s-au introdus mici cantități de dioli alături de apă [18] sau amine [20], s-au utilizat amestecuri de solvenți: dioxan-n heptan [21] și dioxan-ciclohexan [22].

Studiul sistemului Et_2Zn-H_2O în homopolimerizarea propenoxidului [23] a relevat că la raport Et_2Zn-H_2O de 1:1, au loc următoarele reacții elementare:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2H_2O \longrightarrow C_2H_5ZnOH + C_2H_6 \quad (1)$$

$$nC_2H_5ZnOH \longrightarrow C_2H_5(ZnO)_nH + (n\text{-}1)C_2H_6 \quad (2)$$

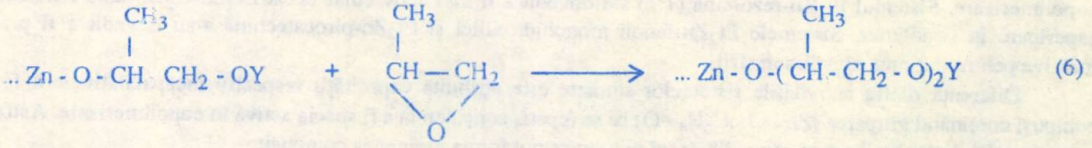
$$C_2H_5(ZnO)_nH + (C_2H_5)_2Zn \longrightarrow C_2H_5(ZnO)_nC_2H_5Zn + C_2H_6 \quad (3)$$

$$C_2H_5(ZnO)_nH + H_2O \longrightarrow HO(ZnO)_nH + C_2H_6 \quad (4)$$

unde n = 1,2,3...

S-a constatat că în inițierea polimerizării propenoxidului, compușii conținând grupările (ZnO) ce se repetă constituie speciile active, polimerizarea decurgând printr-un mecanism ionic coordinativ după schema:

(5)



(6)

Investigând comportamentul aceluiași sistem catalitic în copolimerizarea propenoxidului cu CO_2,, Inoue [24] a constatat că în acest caz prezența grupărilor (ZnO) ce se repetă este o condiție esențială pentru formarea copolimerului. Utilizarea în paralel a sistemului catalitic Et_2Zn-CH_3OH, (activ în homopolimerizarea propenoxidului), nu a condus la formarea de copolimer, tocmai deoarece în urma reacțiilor $(C_2H_5)_2Zn$-CH_3OH nu rezultă grupări Zn-O care se repetă.

Similar, copolimerizarea a fost inițiată de Et_2Zn-amină primară (n-propilamină), și nu de Et_2Zn - amină secundară (dimetilamină) deoarece în timp ce primul sistem dă compuși cu grupe Zn-NR ce se repetă, cel de-al doilea nu este capabil să dea asemenea compuși. Între sistemul Et_2Zn-H_2O și CO_2 sunt posibile următoarele reacții elementare:

$$C_2H_5(ZnO)_nH + CO_2 \longrightarrow C_2H_5COO(ZnO)_nH \quad (7)$$

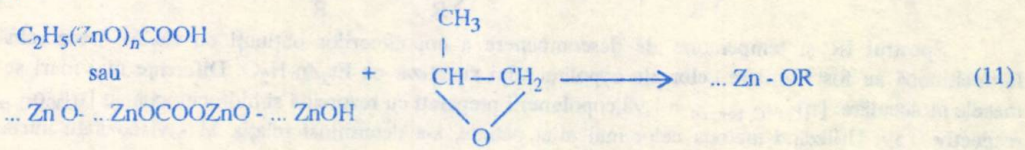
$$C_2H_5(ZnO)_nH + CO_2 \longrightarrow C_2H_5(ZnO)_nCOOH \quad (8)$$

$$C_2H_5(ZnO)_nH + CO_2 \longrightarrow C_2H_5ZnO\text{-}...ZnOCOOZnO...ZnOH \quad (9)$$

$$C_2H_5(ZnO)_nCOOH + C_2H_5ZnO \longrightarrow C_2H_5ZnO...ZnOCOOZnO \quad (10)$$

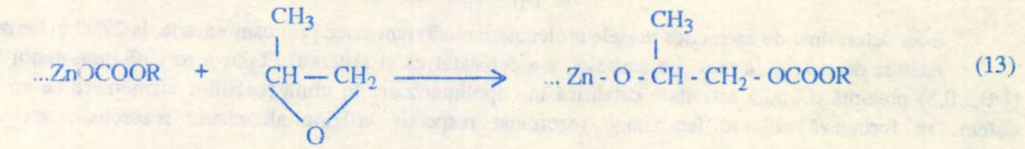
Spectrele în IR ale produselor de reacție $(C_2H_5)_2Zn$-H_2O-CO_2 indică prezența compușilor rezultați în urma reacțiilor (8) și (9) cu structuri chimice similare carbonatului de zinc (activ în copolimerizare), indicând formarea prin excelență a grupării ZnOCOO.

S-a constatat de asemenea că viteza inițială de reacție a sistemului Et_2Zn-H_2O (1:1) cu CO_2 este mai mare decât cea a reacției cu etilenoxid cât și propenoxid. Pe baza celor de mai sus s-a propus următoarea schemă de copolimerizare:



(11)

$$...ZnOR + CO_2 \longrightarrow ...ZnOCOOR \quad (12)$$



(13)

S-a considerat că (13) este reacția elementară determinantă de viteză.

Rezultatele obținute în urma acestui studiu au scos în evidență necesitatea pretratării sistemului catalitic Et_2Zn-H_2O cu CO_2 și "maturarea"amestecului, pentru a se obține speciile active conținând gruparea ZnOCOO- în proporții avantajoase. Procedeul propus de Inoue [25,26] prevede o maturare a sistemului catalitic la 130°C, 20 at CO_2, timp de 3 h, după care abia se dozează și epoxidul.

Cu sistemul catalitic obținut prin maturarea cu CO_2 la 30°C, prin barbotare timp de 3 ore, Rätzsch [27] a sintetizat copolimeri cu CO_2 ai propenoxidului, stirenoxidului, ciclopentenoxidului, ciclohexenoidului, alilglicidileterului și izobutilglicidileterului, obținând conversii cu 80-90% mai mari față de sistemul catalitic nematurat

Apa necesară sistemului catalitic Et_2Zn-H_2O poate fi furnizată și de cristalohidrații unor săruri anorganice, sistemul catalitic fiind apoi supus aceluiași proces cu CO_2 [28].

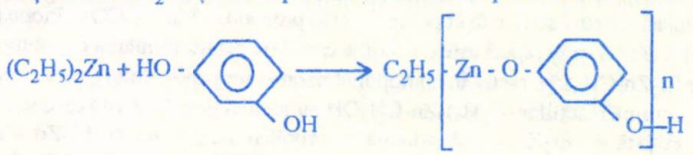
Sistemul Et_2Zn - fenoli polihidroxilici

Extrapolând rezultatele obținute cu sistemele Et_2Zn-H_2O și Et_2Zn-amină primară, activă în copolimerizare, în care Et_2Zn este asociat cu compuși cu doi atomi de H mobil, în contrast cu sistemele în care Et_2Zn este asociat cu compuși cu un singur atom de H mobil (CH_3OH, amină secundară), inactive în copolimerizare, Kobayashi și Inoue [29,30] au studiat copolimerizarea CO_2 cu propenoxid utilizând drept catalizatori sisteme Et_2Zn-fenoli dihidroxilici. Reacția de copolimerizare a fost condusă la 35°C, 30 atm CO_2 în dioxan, timp de 48 - 168 ore. Alături de o,m și p dihidroxibenzeni s-au mai examinat și comportările unor fenoli monohidroxilici.

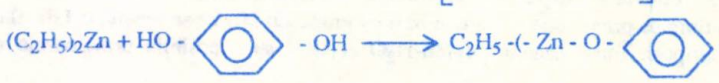
Dintre sistemele catalitice utilizate, Et_2Zn-rezorcină și Et_2Zn-hidrochinonă prezintă o înaltă activitate în

copolimerizare. Sistemul Et_2Zn-rezorcină (1:1) s-a dovedit a fi mai activ chiar decât Et_2Zn-H_2O, dând randamente superioare în copolimer. Sistemele Et_2Zn-fenoli monohidroxilici și Et_2Zn-pirocatechină s-au dovedit a fi practic inactive pentru inițierea copolimerizării.

Diferența dintre activitățile sistemelor studiate este atribuită capacității respectiv incapacității de a forma compuși conținând gruparea (Zn - O - C_6H_4 - O) ce se repetă, considerată a fi specia activă în copolimerizare. Astfel în urma reacției dintre Et_2Zn și m sau p dihidroxi benzen se pot forma asemenea compuși:

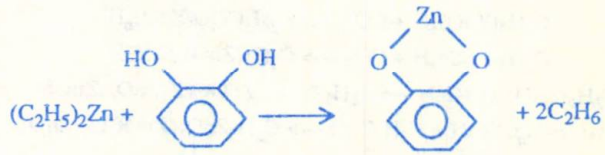


(14)

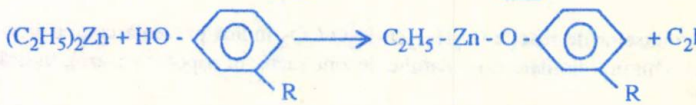


(15)

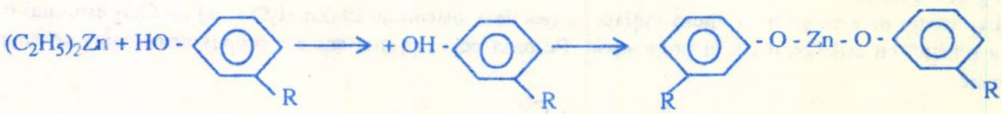
în timp ce pirocatechina și fenolii nu formează asemenea compuși:



(16)



(17)



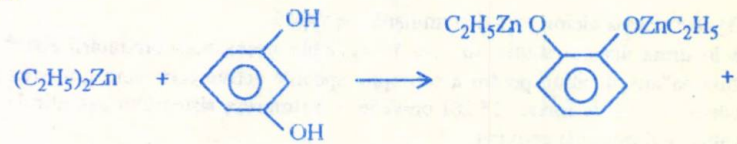
(18)

Spectrul IR și temperatura de descompunere a copolimerilor obținuți cu Et_2Zn - rezorcină și Et_2Zn-hidrochinonă au fost similare celor ale copolimerului sintetizat cu Et_2Zn-H_2O. Diferențe mai mari se constată la masele moleculare: $[\eta]_{30^oC,\ benzen}$ = 1,98,copolimerii preparați cu rezorcină și hidrochinonă au $[\eta]_{30^oC,\ benzen}$ = 0,63 respectiv 0,59. Utilizând metoda celor mai mici pătrate, s-a determinat relația $\overline{M}$ - viscozitate intrinsecă pentru copolimerul alternant CO_2 - propenoxid [30].

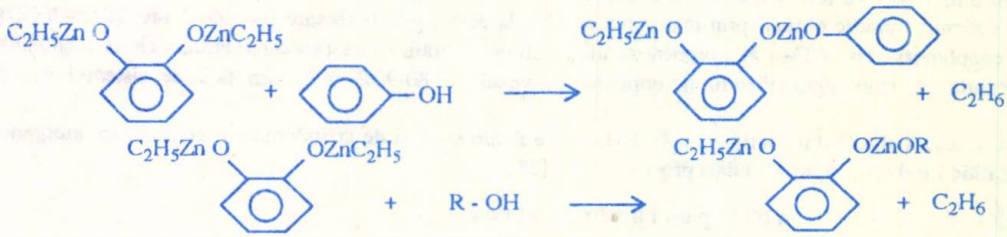
$$10^{-2}[\eta] = 1{,}11 \cdot 10^{-4}\,\overline{M}^{0{,}80}$$

S-au determinat de asemenea masele moleculare medii numerice prin osmometrie, la 27°C în benzen.

Alături de sistemele mai sus amintite, s-a constatat că și sistemul Et_2Zn-rezorcină-monofenol (sau alcool) (1:0,5:0,5) prezintă o înaltă activitate catalitică în copolimerizare. În urma reacțiilor elementare ce au loc în acest sistem, se formează etilzinc fenoxizinc rezorcinat respectiv etilzinc alcoxizinc rezorcinat, specii active în copolimerizare:



(19)



(20)

(21)

S-a studiat efectul timpului de reacție și al duratei de maturare a sistemului catalitic asupra cantității de copolimer și a masei moleculare. Atât cantitatea de copolimer rezultat cât și viscozitatea intrinsecă a copolimerului cresc cu timpul de reacție ceea ce indică absența vreunei reacții de transfer în timpul copolimerizării.

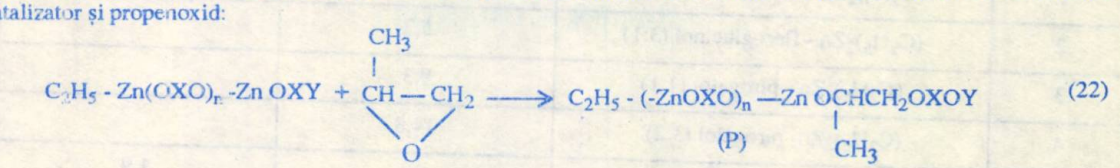
Cu creșterea duratei de maturare a sistemului catalitic crește cantitatea de copolimer cât și viscozitatea intrinsecă a acestuia. Această creștere paralelă nu poate fi explicată doar prin creșterea numărului de centre active în sistem. Se presupune că viteza polimerizării la fiecare centru activ este favorizată de creșterea duratei de maturare.

Studiul efectului temperaturii de reacție asupra aceluiași sistem [31] a relevat că odată cu creșterea temperaturii de reacție în intervalul 35-75°C, scade atât cantitatea cât și viscozitatea intrinsecă a copolimerului

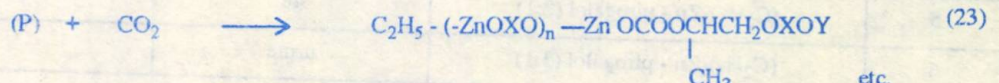
alternant în timp ce creşte cantitatea de homopolimer al propenoxidului şi de copolimer cu masă moleculară joasă.

Spectrele de absorbţie în UV a copolimerilor sintetizaţi cu sistemele Et_2Zn-fenoli dihidroxilici, indică prezenţa unei grupări aromatice în fiecare lanţ copolimer [30]. S-a ajuns la concluzia că încorporarea grupării aromatice are loc în faza de iniţiere a copolimerizării întrucât nu se constată reacţii de transfer, iar o întrerupere a lanţului printr-o grupare aromatică, posibilă doar în cazul polimerizării cationice este exclusă, copolimerizarea având loc după un mecanism anionic.

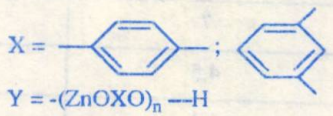
Schema globală propusă a copolimerizării se poate reprezenta prin ecuaţiile (22) şi (23). Întrucât în condiţiile date CO_2 nu reacţionează cu sistemul catalitic Et_2Zn-fenol dihidroxilic, prima reacţie elementară este cea dintre catalizator şi propenoxid:



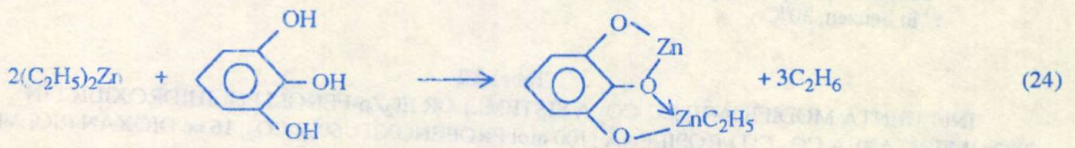
(22)



(23)



Studiind în continuare sistemele Et_2Zn-fenoli polihidroxilici, Kuran [31,32] a efectuat o serie de încercări utilizând pirogalol, floroglucinol, orto, meta şi para aminofenoli în sistemul cu Et_2Zn, obţinând după 44 ore, la 35°C, 60 at CO_2 în dioxan, conversii ce denotă înalte activităţi catalitice. Cel mai activ sistem s-a dovedit a fi Et_2Zn-pirogalol (2:1) cu care s-a obţinut un polipropilencarbonat cu o viscozitate intrinsecă mult mai înaltă decât cu alte sisteme. Pe baza cantităţii de etan degajat în urma reacţiei Et_2Zn-pirogalol 2:1 s-a presupus că aceasta are loc după ecuaţia:



(24)

Compusul format având legături de coordinare intramoleculară nu dă asocieri intermoleculare şi astfel nu precipită din soluţia de dioxan.De altfel s-a constatat că dintre sistemele catalitice încercate, cele omogene (Et_2Zn-pirogalol 2:1 şi Et_2Zn - o aminofenol 2:1) prezintă o activitate mai înaltă în copolimerizare decât sistemele heterogene Et_2Zn - pirogalol, respectiv Et_2Zn - o aminofenol.

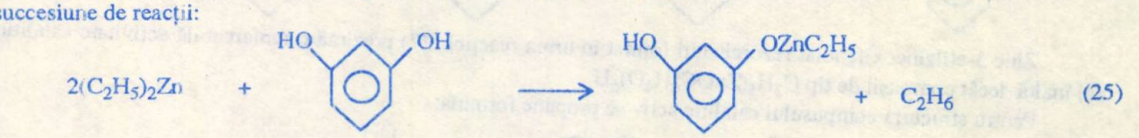
Pe de altă parte, sistemele catalitice pe bază de fenoli polihidroxilici au activităţi catalitice superioare faţă de sistemele pe bază de aminofenoli (tabelul 1).

Rezultatele de mai sus sugerează importanţa factorului electronic în determinarea activităţii catalitice a sistemelor. Astfel substituirea atomului de oxigen din molecula cocatalizatorului, cu unul de azot, mai puţin electronegativ reduce sensibil activitatea catalitică.

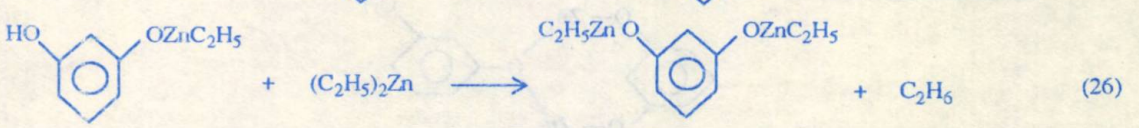
Sistemele $(C_2H_5)_2Zn$ - polihidroxibenzeni prezintă cea mai înaltă activitate catalitică în copolimerizarea CO_2 cu propenoxid când raportul molar al numărului de grupe etil la numărul de atomi de H activ în componenţii catalizatorului este 1:1.

Măsurarea cantităţilor de etan degajate în timpul preparării sistemelor catalitice investigate indică tendinţa componenţilor lor de a forma policondensate cu structuri analoge produselor reacţiei Et_2Zn - rezorcină 1:1, $C_2H_5(ZnOC_6H_4O)_nH$, considerate de Inoue şi Kabayshi [29,30] ca speciile active în copolimerizare. Se constată însă că aceşti compuşi oligomerici sunt insolubili în mediul de dioxan, sistemul catalitic fiind heterogen şi prezentând o activitate catalitică mai scăzută decât sistemele omogene.

Reluând studiul sistemului Et_2Zn-rezorcină (1:1), Kuran [33] sintetizează sistemul catalitic prin următoarea succesiune de reacţii:



(25)



(26)

Tabelul 1

COPOLIMERIZAREA CO_2 CU PROPENOXID CATALIZATĂ DE SISTEMELE Et_2Zn - BENZENTRIOLI ȘI Et_2Zn-AMINOFENOLI (60 at CO_2, SOLVENT DIOXAN, 35°C, 44h)

Nr. crt.	Sistem catalitic (raport molar)	Conversie în % copolimer alternant	$[\eta]*10^{-2}$
1.	$(C_2H_5)_2Zn$ - floroglucinol (3:2)	19	1,35
2	$(C_2H_5)_2Zn$ - floroglucinol (3:1)	5,2	
3	$(C_2H_5)_2Zn$ - pirogalol (1:1)	9,3	
4	$(C_2H_5)_2Zn$- pirogalol (3:2)	14,8	
5	$(C_2H_5)_2Zn$ - pirogalol (2:1)	48	1,9
6	$(C_2H_5)_2Zn$ - pirogalol (3:1)	urme	
7	$(C_2H_5)_2Zn$ o - aminofenol (2:1)	7	1,30
8	$(C_2H_5)_2Zn$ -o - aminofenol (3:1)	4,5	
9	$(C_2H_5)_2Zn$ - m - aminofenol (2:1)	1,1	
10	$(C_2H_5)_2Zn$ - m - aminofenol (3:1)	2,5	
11	$(C_2H_5)_2Zn$ - p - aminofenol (3:1)	urme	

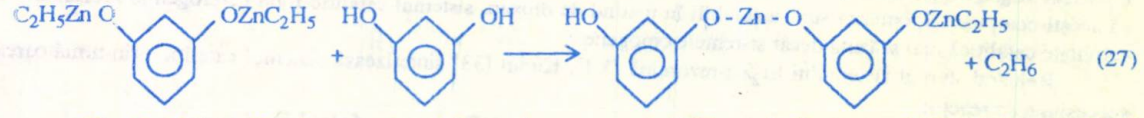
-sistemele 1-4 și 9-11 heterogene, sistemele 5-8 omogene

*) în benzen, 30°C

Tabelul 2

INFLUENȚA MODIFICĂRII CU CO_2 A SISTEMELOR Et_2Zn-FENOLI POLIHIDROXILICI ÎN COPOLIMERIZAREA CO_2 CU PROPILENĂ (100 mol PROPENOXID, 60 at CO_2, 16 cc DIOXAN (SOLVENT), 4% mol. Et_2Zn FAȚĂ DE PROPENOXID, 35°C, 44 h.

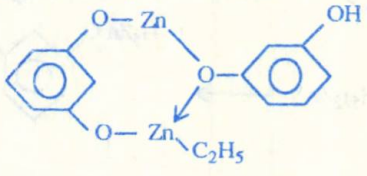
Nr. crt.	Sistem catalitic	Timp de tratare cu CO_2	Conversie copolimer (raportată la propenoxid), %
1.	Et_2Zn - rezorcină (1:1	netratat	28 [31]
2	Et_2Zn - rezorcină (1:1)	20 h	32
3	Et_2Zn - rezorcină (1:1) (solvent dietilcarbonat)	20 h	54,4
4	Et_2Zn - pirogalol (2:1)	netratat	48 [31]
5	Et_2Zn - pirogalol (2:1)	110 min	60,9



(27)

Zinc 3-etilzincoxifenolat rezorcinatul format în urma reacției (27) prezintă o remarcabilă activitate catalitică, mai înaltă decât compușii de tip $C_2H_5(ZnOC_6H_4O)_nH$.

Pentru structura compusului catalitic activ se propune formula:



Tratând în prealabil compusul rezultat în urma reacției (27) cu dioxid de carbon și utilizând produsul în copolimerizare, au rezultat randamente superioare de copolimer. În mod similar s-a comportat și sistemul Et_2Zn-pirogalol (2:1) [35].

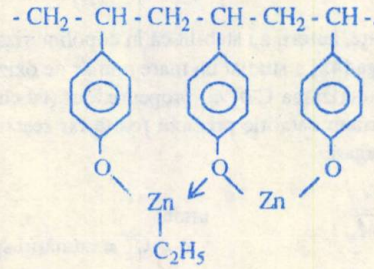
Rezultatul superior obținut în mediu de dietilcarbonat este explicabil prin mai buna solubilitate în aceasta a dioxidului de carbon.

Sistemul Et_2Zn - polimeri cu grupe laterale hidroxilice

Înalta eficiență catalitică a sistemelor Et_2Zn - fenoli - di- și trihidroxilici a incitat și la încercarea altor compuși ce prezintă grupări hidroxilice multiple, alături de Et_2Zn pentru a cataliza copolimerizarea CO_2 cu epoxizii. Nishimura [36] a propus utilizarea în această direcție a polivinilalcoolului și a poli p-hidroxistirenului [37-39] cu care a obținut copolimeri alternanți ai CO_2 și propenoxidului.

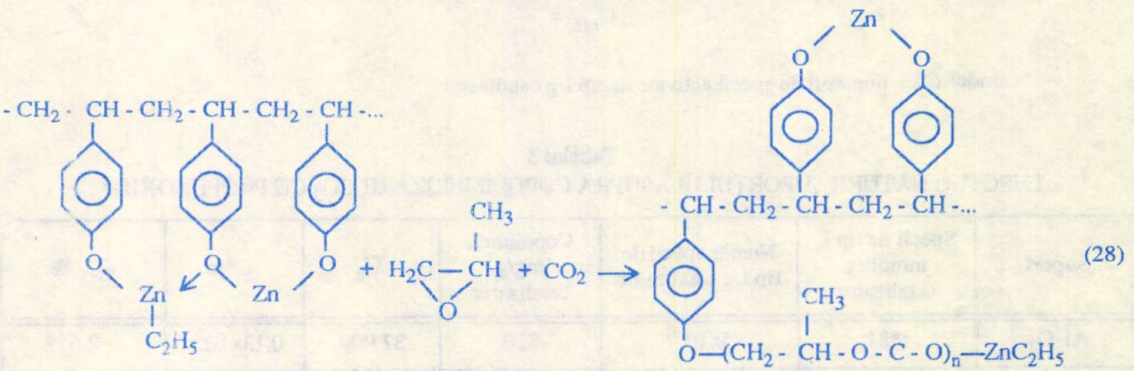
Sistemul poli-p-hidroxistiren-Et_2Zn a prezentat activitatea catalitică maximă atunci când raportul Et_2Zn/meri p-hidroxistiren a fost egal cu unitatea [38].

Pe baza cantităților de etan degajat s-a stabilit că specia activă în copolimerizare are următoarea structură:



Pe de lată parte s- a constatat că spre deosebire de celelalte sisteme catalitice discutate până aici, cantitatea de copolimer format cu sistemul poli p-hidroxistiren-Et_2Zn nu crește continuu cu timpul de reacție. După circa 15 h de la începerea reacției nu se mai formează copolimer, reacția fiind practic terminată.

Dezactivarea sistemului catalitic a fost explicată prin dispariția structurii active a catalizatorului în urma copolimerizării, din motive sterice și datorită flexibilității lanțului care permite rotația nucleelor benzenice:



(28)

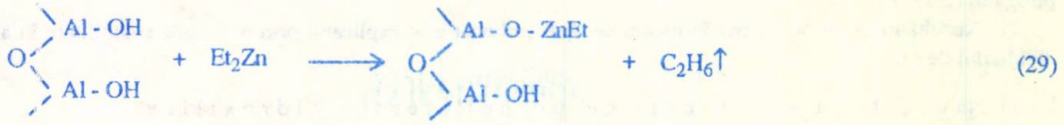
Pentru îmbunătățirea eficienței sistemului, Tsuchida [39] propune metilarea sau reticularea parțială a poli-p-hidroxistirenului. Metilarea parțială conduce la o dispersie a atomilor de hidrogen activ mărind stabilitatea centrilor activi. După cum s-a observat, gradul optim de metilare este de 30% când s-a obținut conversia maximă. O creștere în continuare peste 50% a gradului de metilare a dus la scăderea rapid a activității catalitice, datorită micșorării numărului de rezidii fenolice, capabile să interacționeze cu Et_2Zn.

Prin reticularea poli p-hidroxistirenului (cu 2,4,toluilen diizocianat) alături de dispersia atomilor de hidrogen activ se realizează și o rigiditate a lanțului polimeric protejându-se centrii activi în cursul copolimerizării. Randamentul maxim în copolimer se obține la un grad de reticulare de 35%, valoare superioară celor obținute cu sistemele catalitice discutate anterior. Rigiditatea structurii catalizatorului este considerată a fi răspunzătoare pentru înalta lui activitate și stabilitate. Într-adevăr, la utilizarea ca agent de reticulare a hexametilen diizocianatului, care dă structuri mai flexibile, catalizatorul obținut a fost inferior atât ca activitate cât și ca stabilitate.

Sistemul Et_2Zn depus pe suport de oxizi metalici

Se știe că γ-alumina conține un număr de grupări OH de suprafață. Aceste grupări pot interacționa cu Et_2Zn pentru a da centri activi în copolimerizarea CO_2 cu epoxizii. Pornind de la această idee, Soga și Ikeda [40,41] au propus un sistem catalitic obținut prin impregnarea aluminei calcinate cu Et_2Zn. Impregnarea a fost realizată prin imersia aluminei într-o soluție de Et_2Zn în heptan. Cu 1 g din acest catalizator și 5 ml propenoxid la 60°C, 20 at CO_2, în mediu de dioxan (10 ml) s-a obținut după 12 ore, 0,335 g copolimer alternant.

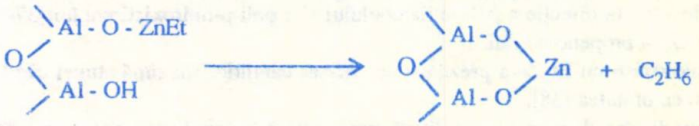
Studiu acestui sistem catalitic a arătat că în urma reacției dintre grupele hidroxilice de suprafață ale aluminei și Et_2Zn, în prima etapă se formează specii de tip (I):



(29)

(I)

Specia de tip I elimina încă o moleculă de etan prin reacția cu grupa OH adiacentă:



(30)

(II)

Pe baza cantităților de etan degajate, autorii au stabilit că în copolimerizare este activă doar specia I.

Extinzând aria investigațiilor, Soga [42] a studiat un mare număr de oxizi metalici utilizați ca suporturi pentru Et_2Zn în sisteme catalitice pentru copolimerizarea CO_2 cu propenoxidul (tabelul 3). Copolimerii rezultați au fost în toate cazurile alternanți. Întrucât acest sistem catalitic prezintă foarte rar reacții de transfer s-a putut calcula pentru fiecare caz concentrația speciilor de propagare:

$$C_p^x = \frac{Ny}{\overline{M}_n}$$

unde:

C_p^x = numărul speciilor de propagare/g catalizator

N = numărul lui Avogadro

y = cantitatea de polimer/g catalizator

De aici eficacitatea catalizatorului:

$$C_{eff} = \frac{C_p^x}{C_I^x}$$

unde: C_I^x = numărul de specii activate de tip I/g catalizator

Tabelul 3

EFECTUL NATURII SUPORTULUI ASUPRA COPOLIMERIZĂRII CO_2 CU PROPENOXID*

Suport	Specii de tip I, mmoli/g catalizator	Număr specii de tip I/g catalizator	Copolimer, mg/g catalizator	$\overline{M}_n$	C^*p	C_{eff}, %
Al_2O_3	0,84	$5x10^{20}$	830	37 000	$0,13x10^{20}$	2,6
SiO_2	0,64	$3,8x10^{20}$	660	38 000	$0,11x10^{20}$	2,9
MgO	0,81	$4,9x10^{20}$	1,530	79 000	$0,12x10^{20}$	2,5
$Mg(OH)_2$	0,57	$3,4x10^{20}$	120	18 000	$0,04x10^{20}$	1,2
Mg(OH)Cl	0,32	$1,9x10^{20}$	30	3 300	$0,05x10^{20}$	2,6
ZnO	0,04	$0,24x10^{20}$	20	9 500	$0,01x10^{20}$	4,1
ThO_2	0,09	$0,54x10^{20}$	10	6 200	$0,01x10^{20}$	1,9
TiO_2	0,05	$0,3x10^{20}$	10	4 300	$0,01x10^{20}$	4,6
Cr_2O_3	0,16	$0,66x10^{20}$	10	3 300	$0,02x10^{20}$	2,7
ZrO_2	0,14	$0,84x10^{20}$	10	3 000	$0,02x10^{20}$	2,4
$Ca(OH)_2$	0,18	$1,1x10^{20}$	urme	-	-	-

*) 1 g catalizator pe suport, 10 ml dioxan, 5 ml propenoxid, 3 l CO_2, 60°C, 15 h

Tabelul 4

COPOLIMERIZAREA CO_2 CU PROPILENOXID CU SISTEMUL Et_2Zn - ACIZI CARBOXILICI

Catalizator	Cantitate copolimer, g	$[\eta]_{benzen}$, 35°C	$\overline{M}_n$
$ZnEt_2$ - acid ftalic 1:1	0,65	0,76	63 000
$ZnEt_2$ -acid izoftalic 1:0,5	urme	-	-
$ZnEt_2$ -acid izoftalic 1:1	15,33	0,75	62 000
$ZnEt_2$ -acid izoftalic 1:1,5	0,90	-	-
$ZnEt_2$ -acid tereftalic 1:1	5,83	0,82	68 000
$ZnEt_2$ -acid *o*-hidroxibenzoic 1:1	0,18	1,32	124 000
$ZnEt_2$ - acid *m*-hidroxibenzoic 1:1	15,76	1,21	101 000
$ZnEt_2$ - acid *p*-hidroxibenzoic 1:1	1,19	0,56	43 000
$ZnEt_2$ - acid succinic 1:1	0,77	0,45	32 000
$ZnEt_2$ - acid fumaric 1:1	1,86	0,68	54 000
$ZnEt_2$ - acid maleic 1:1	1,98	0,85	72 000
$ZnEt_2$ - acid glutaconic 1:1	1,48	0,61	48 000

*) 30 ml dioxan, 12,5 g propenoxid, 35°C, 40 at CO_2, 44 h

Datele din tabelul 3 indică pentru toate sistemele catalitice studiate o eficiență redusă.

Copolimerizările efectuate în aceleași condiții în prezența SiO_2 de diferite porozități utilizat ca suport, indică creșterea sensibilă a eficienței catalitice cu creșterea diametrului mediu al porilor suportului.

Sistemul Et_2Zn - acizi carboxilici

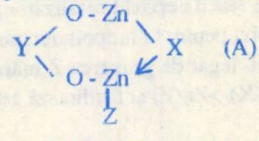
Acizii organici pot și ei juca rolul de donori de atomi de hidrogen activ în reacția cu Et_2Zn. Kobayshi [43] a studiat comportamentul unui mare număr de acizi carboxilici în sistemele catalitice formate cu Et_2Zn pentru copolimerizarea CO_2 cu propenoxidul. Prima concluzie a fost că doar acizii cu doi atomi de hidrogen activ dau sisteme catalitice eficace în copolimerizare (acizi diacrboxilici, hidroxi acizi). Ca și fenolul [29] nici acidul benzoic nu este activ în copolimerizare.

După cum se vede în tabelul 4 și în acest caz raportul molar optim Et_2Zn acid dicarboxilic este de 1:1.

Activitatea catalitică a sistemelor pe bază de acizi alifatici este mult mai inferioară celor pe bază de acizi aromatici. La acizii aromatici dicarboxilici și hidroxicarboxilici activitatea depinde de poziția relativă a celor două grupări furnizoare de hidrogen în ordinea: orto<<para<meta, comportament similar cu cal fenolilor dihidroxilici.

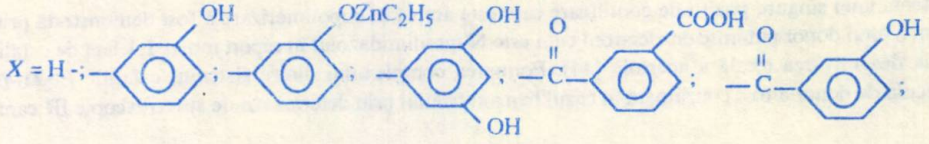
Mecanismul copolimerizării CO_2 cu epoxizii în prezența catalizatorilor pe bază de compuși Zn - organici

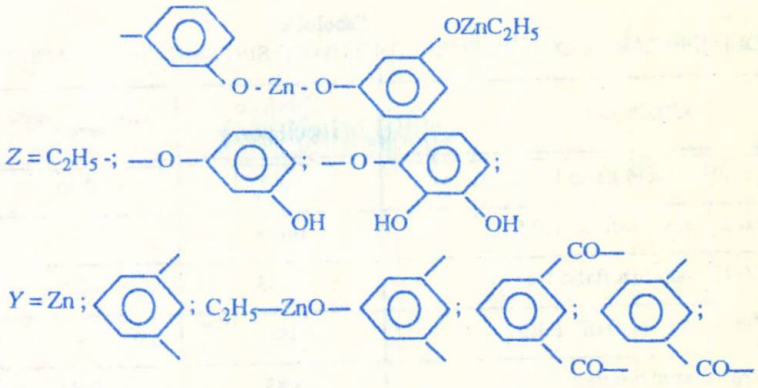
O trecere în revistă a sistemelor catalitice pe bază de compuși Zn-organici a condus la concluzia că toate sistemele active conțin cel puțin doi atomi de Zn, compușii cu un singur atom de zinc (alcoxizinc) neprezentând activitate catalitică. Kuran [34] postulează că sistemele Et_2Zn - rezorcină și Et_2Zn - pirogalol, cu activități catalitice superioare, își datorează această calitate prezenței unei coordinări interne de tip: -Zn-O->Zn(C_2H_5). Prin generalizare, el propune pentru sistemul catalitic activ în copolimerizare, următoarea formulă comună:



(A)

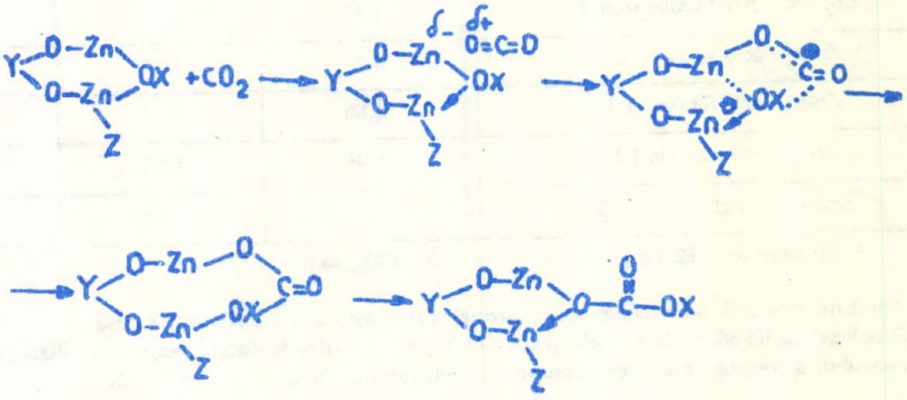
unde:





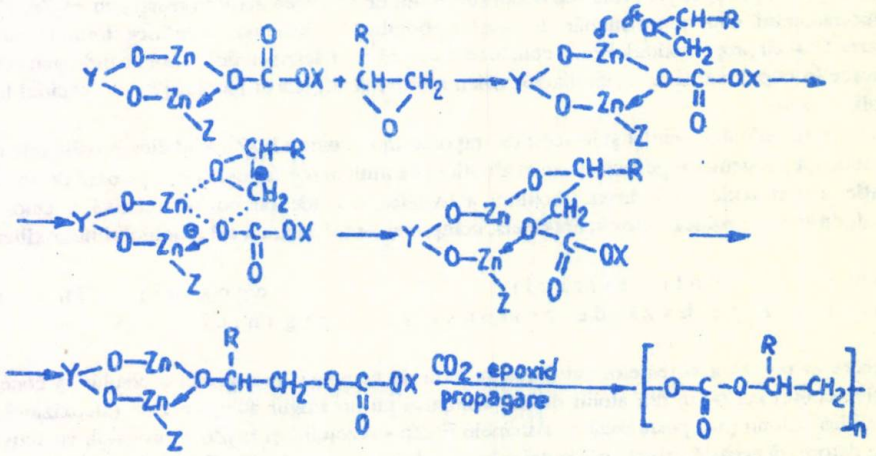
$(C_2H_5)_2Zn$/rezorcină; $(C_2H_5)_2Zn$/acid izoftalic; $(C_2H_5)_2Zn$/acid 3 hidroxi-benzoic;

Rezultatele experimentale [34,35] au condus la concluzia că în prezența catalizatorilor care conțin gruparea -Zn-O(X)->Zn(Z) inițierea copolimerizării CO_2 - propenoxid implică inserția CO_2 în legătura Zn-O(X) conform schemei:



(31)

Produsul reacției (31) în care atomul de zinc este legat de o grupare carbonat nu mai reacționează în continuare cu CO_2. La atomul de Zn coordinează în continuare o moleculă de epoxid și reacția se continuă în mod anmalog:



(32)

Reacția decurge după un mecanism anionic coordinativ. Formarea copolimerului alternant se explică prin viteza mult superioară a reacției CO_2 - catalizator față de reacția epoxid catalizator [35].

În absența CO_2, catalizatorii sunt activi pentru homopolimerizarea propenoxidului.

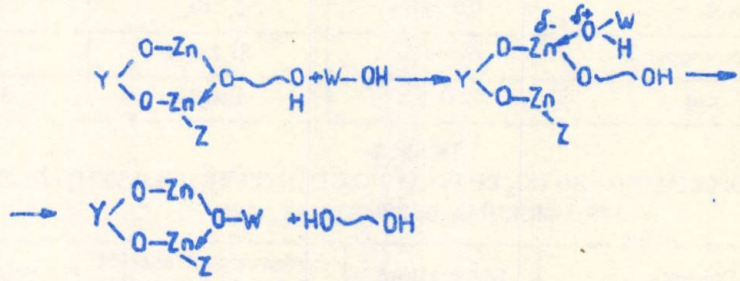
Atomul de Zn puternic acceptor de electroni, legat de gruparea Z mărește polarizarea legăturii -Zn-O(X) formând o legătură coordinativă intramoleculară -Zn-O(X)->Zn(Z) și facilitează astfel atacul nucleofil al grupării OX la molecula coordinativă de monomer.

Existenta unei singure poziții de coordinare care este activă în copolimerizare a fost demonstrată prin introducerea în sistem a unui donor puternic de electroni cum este N-metilimidazolul în raport molar 1:1 față de catalizator, fapt care a dus la dezactivarea totală a acestuia [44]. Formarea complexului dintre sistemul catalitic Et_2Zn-pirogalol (2:1) și molecula de donor a fost confirmată în cazul benzonitrilului prin determinări de spectroscopie IR care au indicat benzi

de absorbție separate pentru grupările -C≡N complexate și cele necomplexate. Spectrele RMN ale aaceluiași amestec indică faptul că coordinarea are loc la atomul de Zn din inelul benzodioxazinol. Rezultă că coordinarea monomerilor la acest atom de zinc (și nu altul) face posibilă reacția de copolimerizare.

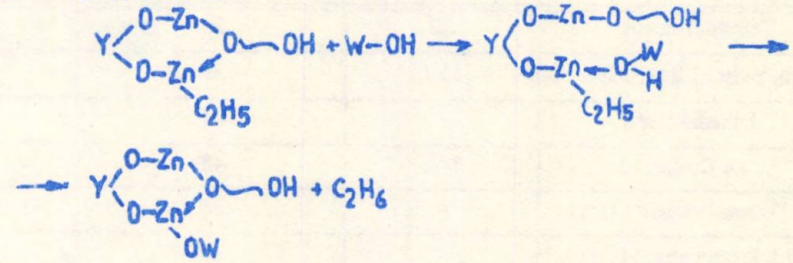
Un factor determinant în activitatea sistemului catalitic este aciditatea centrului său metalic. O aciditate optimă este obținută prin utilizarea de compuși cu Zn și în special cu compuși alchilzinc. Utilizarea altor metale cum ar fi Al sau Cd (singurele cu care s-a sesizat formarea vreunui compus polimeric) au dus fie la copolimeri cu conținuturi reduse de CO_2, în primul caz, fie la copolimeri alternanți dar cu randamente reduse, în al doilea [44].

În privința reacțiilor elementare de transfer de lanț și de întreruperi, s-a constatat [30] că acestea practic nu al loc în prezența sistemelor catalitice care nu au grupări hidroxil libere în moleculă. Cu apariția și creșterea conținutului de grupări hidroxilice, masa moleculară a copolimerilor a scăzut. În acest caz sunt posibile reacții de transfer fără dezactivarea catalizatorului:



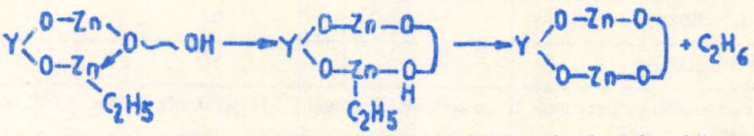
(33)

și cu dezactivarea catalizatorului:



(34)

sau



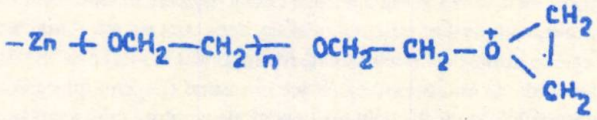
(35)

Produșii reacțiilor (34) și (35) reprezintă o activitate catalitică mai redusă datorită prezenței substituentului cu atom de oxigen în vecinătatea atomului de Zn în care neutralizează în mai mare măsură aciditatea centrului metalic decât gruparea C_2H_5 existentă anterior reducându-se gradul de polarizare al legăturii Zn-O adiacente.

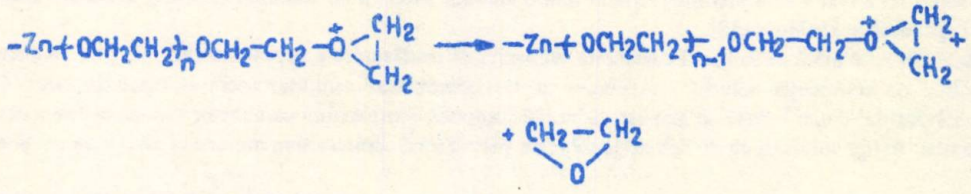
Într-un studiu recent al sistemului Et_2Zn-H_2O (1:1), Dixon și Ford au abordat mecanismul încorporării comonomerului epoxid în lanțul macromoleculei de polialchilencarbonat. Efectuând în condițiile date de Inoue [25] copolimerizarea etilenoxidului cu CO_2, a determinat cromatografic compoziția amestecului de reacție după 1/10 h, 2 h, respectiv 15 h de la începerea copolimerizării.

Se constată (tabelul 5) că în fază inițială, etilenoxidul trece în întregime în glicoli inferiori (în special trietilenglicol), a căror concentrație scade în timp, odată cu creșterea cantității de polietilencarbonat format, alături de care cresc și cantitățile de etilencarbonat, mono- și dietilenglicol, acestea din urmă fiind produse secundare ale copolimerizării.

Conform schemei propuse de autori, în condițiile standard de copolimerizare, etilenoxidul reacționează cu catalizatorul de Zn având caracter acid Lewis, pentru a forma oligomeri de forma:



Depolimerizarea "in situ" a acestui oligomer generează etilenoxid care poate fi încorporat în lanțul de polietilencarbonat:



(36)

Tabelul 5

COPOLIMERIZAREA ETILENOXIDULUI CU CO_2 [47]

Componenţi / Concentraţie [% gr]	Timp de la începerea reacţiei		
	1/10 h	2 h	15 h
Etilenoxid	-	-	-
Etilencarbonat	-	6±0,1	16,6±0,2
Etilenglicol	-	7,5±0,1	11,9±0,1
Dietilenglicol	0,8±0,1	1,6±0,1	1,2±0,1
Trietilenglicol şi glicoli superiori	99,3±1,5	87,2±1,4	32,7±0,6
Polietilencarbonat	0	1,9±0,1	38,5±0,2

Tabelul 6

REZULTATELE COPOLIMERIZĂRII CO_2 CU PROPENOXID ÎN DIVERŞI SOLVENŢI ÎN PREZENŢA SISTEMULUI Et_2Zn-PIROGALOL[x] (2:1)

Nr. crt.	Solvent	DN, kcal/mol	Conversie copolimer [5] % faţă de propenoxid	$[\eta]x10^{-2}$ g/cm^3
1	Tetrahidrofuran	20	24	0,60
2	Propandiol 1,2 carbonat	15,1	38	-
3	Dibenzileter	-	44	2,40
4	1,4 Dioxan	14,8	48	1,97
5	1,4 Dioxan/benzen[xx] (3:1)	-	56	2,27
6	1,4 Dioxan/benzen (1:1)	-	60	2,12
7	1,3 Dioxan	-	67	2,15
8	1,3 Dioxolan	-	72	2,20

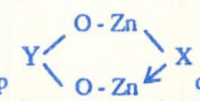
[x] 100 mmoli propenoxid, 16 cc solvent, 4 mmoli $(C_2H_5)_2Zn$, 60 at CO_2, 35^{0}C, 44h [44]

[xx] $DN_{benzen} = 0,1$

Formarea polietilencarbonatului are loc în continuare prin încorporarea secvenţială a etilenoxidului şi CO_2 în legătura Zn-O polarizată conform mecanismului anionic coordinativ descris anterior.

În opinia autorilor formarea în faza iniţială de reacţie a polietilenglicolilor inferiori este consecinţă a raportului vitezelor de homopolimerizare etilenoxidului faţă de copolimerizare.

Efectul mediului de reacţie asupra copolimerizării CO_2 cu epoxizi în prezenţa catalizatorilor pe bază de compuşi Zn-organici



Centrii activi ai catalizatorului de tip datorită existenţei poziţiilor de coordinare, pot fi ocupaţi de donori de electroni (monomeri, solvenţi sau alte baze Lewis prezente în amestecul de reacţie). Bazele puternice ajung chiar să inhibe copolimerizarea, complexând sistemul catalitic, după cum s-a arătat mai înainte. Toate acestea conduc la ideea că natura solventului în care se desfăşoară reacţia are un rol important în modul de desfăşurare a copolimerizării.

S-a constatat [44] că lucrându-se cu sisteme catalitice omogene (Et_2Zn - pirogalol 2:1) în medii de diferiţi solvenţi, odată cu reducerea caracterului donor (bazicitatea Lewis) ale acestora creşte randamentul şi masa moleculară a copolimerilor (tabelul 6). Ca măsură a caracterului bazic Lewis a solvenţilor a fost aleasă donicitatea (DN) diferită ca valoare cu semn schimbat a entalpiei interacţiunii dintre donorul perechii de electroni şi $SbCl_5$ în soluţie diluată de dicloretan, exprimată în kcal/mol [45].

Datele obţinute arată că în cazul sistemelor omogene de desfăşurare a copolimerizării CO_2 cu propenoxidul este determinat de competiţia solvent - monomer pentru coordinarea centrului activ al catalizatorului. Cu cât bazicitatea solventului e mai redusă cu atât este înlesnită formarea complexului catalizator-monomer favorizându-se copolimerizarea. Astfel solvenţii cu donicitate joasă, care permit încă complexarea moleculei de monomer la atomul

de Zn al catalizatorului realizează o polarizare avantajoasă a legăturii Zn-O, cauzând o creștere corespunzătoare a nucleofilicității atomului de oxigen față de molecula de monomer coordinată [46].

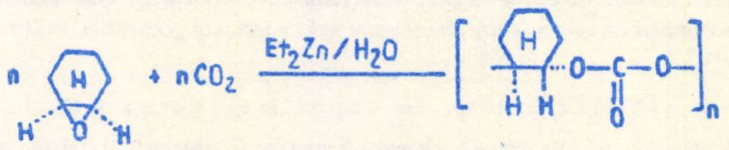
În ce privește sistemele catalitice heterogene, factorul determinant în acest caz este coordinarea intermoleculară (asocierea) a moleculelor de catalizator, ceea ce reduce importanta competiției dintre solvent și monomer pentru coordinarea centrului activ.

Stereochimia copolimerizării CO_2 cu epoxizi în prezența sistemelor catalitice pe bază de compuși Zn-organici

În vederea studiului stereochimiei reacției de copolimerizare cu CO_2 s-au avut în vedere epoxizii care prezintă izomerie geometrică, respectiv cei optic activ.

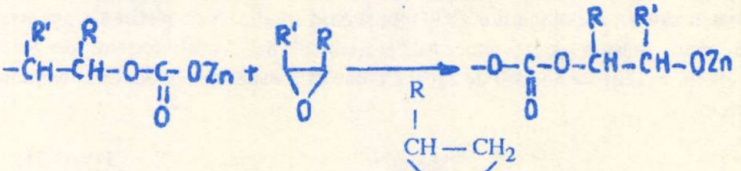
1,2 ciclohexenoxidul un epoxid α,β disubstituit deși poate exista teoretic atât sub forma cis cât și cea trans, în natură nu există decât sub forma cis. În urma reacției de copolimerizare, în funcție de modul de deschidere a ciclului epoxidic configurația merului ciclohexenoxid poate fi reținută sau inversată.

Prin hidroliza alcalină a copolimerului CO_2-1,2 ciclohexenoid sintetizat cu sistemul catalitic Et_2Zn-H_2O (1:1) [48] s-a constatat că merul ciclohexenoid se găsește în lanțul copolimer exclusiv sub forma trans, deci configurația atomului de carbon la care avut loc deschiderea de ciclu a fost inversată în cursul copolimerizării:

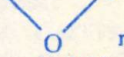


(37)

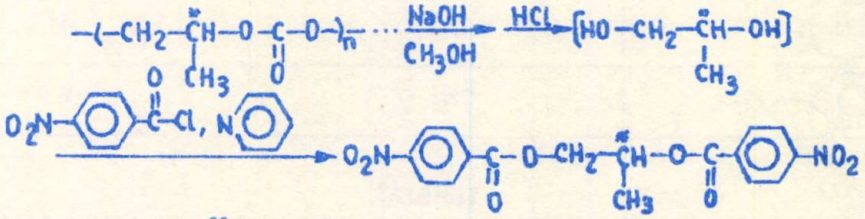
Reacția elementară la care are loc inversia configurației este cea de adiție a epoxidului la lanțul copolimer.



(38)

În copolimerizarea cu epoxizi monosubstituiți  ruperea ciclului poate avea loc fie la legătura metilen-oxigen, fie la cea metin-oxigen. În cazul ciclohexenoidului la care ambele legături sunt de tip metin-oxigen s-a văzut că ruperea uneia din acestea a provocat inversia configurației atomului de carbon substituit. Este deci de așteptat ca la epoxizii monosubstituiți, retenția sau inversia configurației să indice ruperea legăturii metilen-oxigen respectiv metin-oxigen din ciclu.

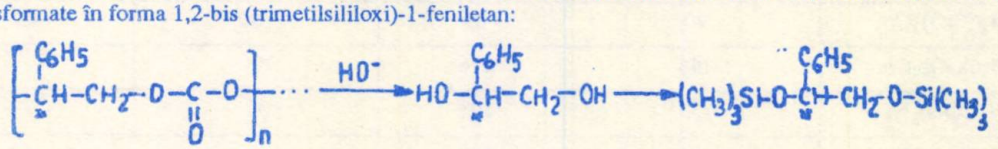
Utilizând sistemul catalitic Et_2Zn-H_2O (1:1) s-a copolimerizat CO_2 cu R-(+)- propilenoxid [49]. Copolimerul optic activ obținut a fost hidrolizat, iar unitățile propenoxid au fost izolate sub forma propilenglicol bis p-nitrobenzoatului:



(39)

Comparându-se rotațiile optice $[\alpha]^{25}_{o}$ ale propilenglicol bis p-nitrobenzoatului obținut din propenoxid R-(+)-optic activ pur cu al celui obținut din copolimer s-a constatat o racemizare de 9,5%. Întrucât ruperea legăturii metin-oxigen este însoțită de inversia configurației atomului de carbon asimetric, recemizarea de 9,6% corespunde la 4,8% ruperi metin-oxigen respectiv 95,2% ruperi metilen-oxigen. Acest procentaj al ruperii legăturilor metilen-oxigen, este aproape identic cu cel determinat în cazul homopolimerizării propenoxidului cu sistemul catalitic Et_2Zn-H_2O (1:1) [50].

În cazul copolimerizării CO_2 -(-) stirenoxid [50] în condiții similare, unitățile epoxidice optic active au fost transformate în forma 1,2-bis (trimetilsililoxi)-1-feniletan:



(40)

În paralel, acest compus a fost sintetizat și plecând de la stirenoxid. Rotațiile optice ale celor două probe au fost aproape identice ca valoare absolută, dar de semn opus. Rezultă că în copolimerizarea CO_2-stirenoxid în etapa de propagare are loc o inversie a configurației și pentru aceasta, legătura care se rupe este cea metin-oxigen (în proporție de 96%) Acest rezultat este similar cu cel obținut în cazul ciclohexenoxidului și opus celui obținut în copolimerizarea

propenoxidului. Pentru modul de deschidere a ciclului la epoxizii monosubstituiți pot fi răspunzători factori fie de natură sterică, fie de natură electronică. În copolimerizarea CO_2-ciclohexilepoxietan [52], s-a constatat că legătura ce se rupe, în proporție de 95% este cea metilen-oxigen (în contrast cu stirenoxidul) ceea ce conduce la concluzia că în ruperea legăturii metin-oxigen la copolimerizarea strirenoxidului, rolul predominant este jucat de factorul electronic al ciclului aromatic și nu de cel steric. Acest efect al ciclului aromatic nu mai este însă observat și în cazul 3-fenil-1,2 propenoxidul care are ciclul aromatic legat indirect la inelul epoxidic. Astfel copolimerizarea CO_2-3-fenil 1,2 propenoxid [53] a vut ca rezultat retenția configurației monomerului și deci ruperea inelului epoxidic la legătura metilen-oxigen în proporție de 96,5%. În tabelul 7 sunt prezentate modurile de deschidere a inelelor epoxidice la sistemele studiate.

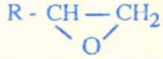
Deschiderea selectivă a inelului epoxidic nu se mai constată însă în cadrul termopolimerizării CO_2-propenoxid cu (R) sau (S) stiren oxid. În cele două cazuri compoziția copolimerilor a fost de 44,1-45,5% CO_2, 36,1-35, 1% propenoxid și 19,8-19,4% stirenoxid ceea ce indică o probabilitate practic egală de deschidere a inelului celor doi enantiomeri [54].

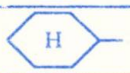
Copolimerizarea ternară a CO_2 cu perechi de epoxizi a mai fost utilizată la studiul reactivităților relative ale izomerilor butenoxizilor [55]. Dintre izomerii geometrici ai 2,3 butenoxidului, izomerul cis a fost mult mai reactiv în copolimerizarea cu CO_2 decât izomerul trans, rezultat care contrastează cu situația constatată la homopolimerizare [6] când reactivitățile au fost similare. Se consideră că sistemul format în urma reacției sistemului catalitic Et_2Zn-H_2O cu CO_2, sistem conținând grupări Zn carbonat este mai selectiv față de izomerii geometrici decât sistemul Et_2Zn-H_2O în homopolimerizare.

Alte sisteme catalitice active în copolimerizarea CO_2 - epoxizi

În ultimii ani, alături de studiile din ce în ce mai aprofundate ale sistemelor catalitice pe bază de Et_2Zn s-au comunicat rezultatele obținute în copolimerizarea CO_2-epoxizi utilizându-se și alte tipuri de catalizatori. Astfel Soga și colaboratorii [55-58] au reușit sinteza copolimerilor CO_2-propenoxid catalizată de săruri ale acidului acetic. Natura copolimerului depinde în mare măsură de acetatul utilizat (tabelul 8). Astfel acetatul de Sn dă întotdeauna homopolimerul propenoxidului, în timp ce acetații de Zn și Co dau fără excepție copolimeri nealternanți cu rapoarte variabile între comonomeri.

Tabelul 7

MODUL DE DESCHIDERE A INELULUI LA EPOXIZII MONOSUBSTITUIȚI  CU DIFERIȚI SUBSTITUENȚI ÎN COPOLIMERIZAREA CU CO_2 ÎN PREZENȚA SISTEMULUI CATALITIC Et_2Zn-H_2O [53]

Substituenți R	Mod de deschidere inel epoxidic	Proporție
CH_3 -	CH_2 - O	95%
	CH - O	95
	CH_2 - O	95
	CH_2 - O	96,5

Tabelul 8

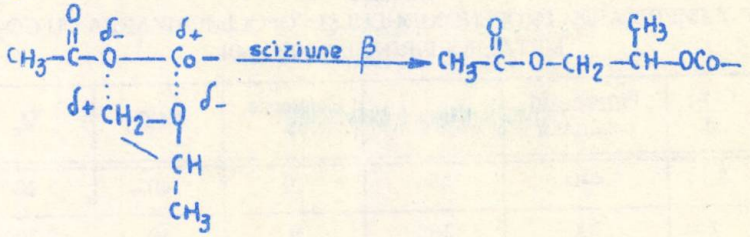
COPOLIMERIZAREA PROPENOXIDULUI CU CO_2 CATALIZATĂ DE ACETAȚI [56]

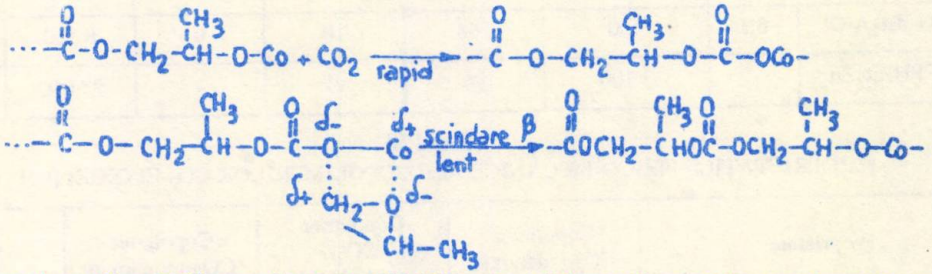
Catalizator	Timp, h	Copolimer, mg	Grupări carbonat,%	$\overline{M}_w$
$(CH_3COO)_3Cr$	47	1 286	50	4 000
$(CH_3COO)_3Zn$	43	230	100	20 000
$(CH_3COO)_3Co$	70	89	100	25 000
$(CH_3COO)_3Co$	164	176	100	-
$(CH_3COO)_3Ni$	130	203	32	-
$(CH_3COO)_3Sn$	104	150	0	-
$(CH_3COO)_2Mg$	144	664	34	-

Rețeta utilizată: 60 mg catalizator, 3 ml PrOx, 31 CO_2, la 80^{0}C

Autorii au propus pentru acest sistem un mecanism de inițieri anionic coordinativ, prin inserția monomerului în legătura-Me-$\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$, sciziunea inelului epoxidic având loc în poziția β[56].

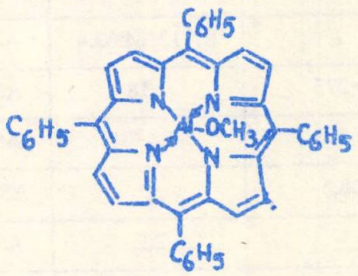
Inițierea:



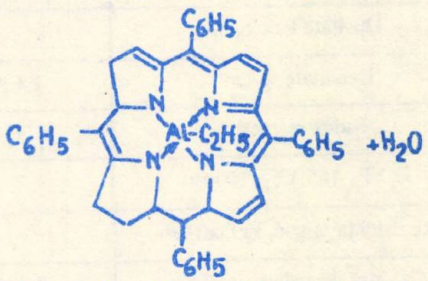


În cazul copolimerizărilor catalizate de $(CH_3COO)_2Co$, indiferent de condițiile experimentale s-au obținut totdeauna copolimeri alternanți [58]. Randamentul în copolimer a fost practic proporțional cu concentrația propenoxidului, fiind independent de concentrația CO_2. S-a tras concluzia că reacția de propagare a CO_2 este foarte rapidă, determinantă de viteză fiind reacția propenoxidului.

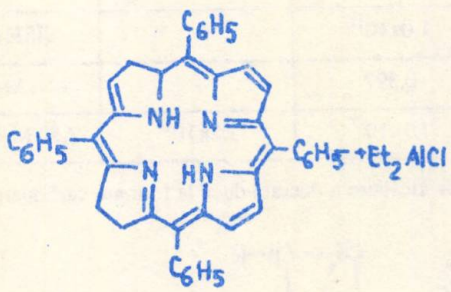
Studiind reacția dintre metalporfirine și CO_2, Inoue [56,60] a constat că unele metalporfirine pot juca rol de catalizator în copolimerizarea CO_2-propenoxid. S-au utilizat următoarele sisteme pe bază de metalporfirine.



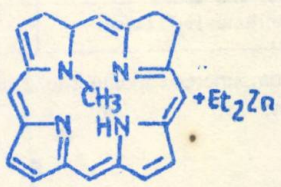
tetra-fenil-porfinatometoxi-aluminiu
(TPPAlOMe)



tetra-fenil-porfinato-etil-aluminiu-apă
(TPPAlEt/H_2O)



tetra-fenil-porfirină+Et_2AlCl
(TPPH_2/Et_2AlCl)



N-metil-tetra-fenil-porfirină+Et_2Zn
(MTPPH/Et_2Zn)

Rezultatele copolimerizărilor sunt date în tabelul 9. Unele metalporfirine dau copolimeri CO_2 - propenoxid, altele doar homopolimeri ai propenoxidului. Toți polimerii sunt caracterizați prin distribuții înguste ale maselor moleculare (1,08-1,15) față de Mw/Mn=3 caracteristic copolimerilor sintetizați cu sistemul Et_2Zn-H_2O (1:2).

Proprietățile copolimerilor CO_2 - epoxizi

Copolimerii CO_2-epoxid au conținuturi ridicate de oxigen, având călduri de ardere reduse. Astfel copolimerul CO_2-etilenoxid cu conținut de 54,2% oxigen are o căldură de ardere de 330 kcal/kg.

Tabelul 9

HOMOPOLIMERIZAREA PROPENOXIDULUI ȘI COPOLIMERIZAREA CU CO_2 CU METALPORFIRINE LA 20°C [60]

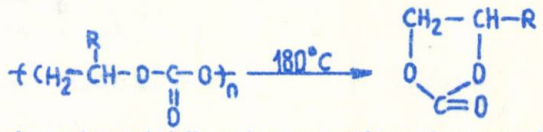
Catalizator	CO_2, at	Propenoxid / catalizator	Timp, h	Conversie, %	% CO_2	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
TPPAl OMe	8,1	440	456	19	40	3 900	1,15
TPPAlEt/H_2O	1	700	152	9	10	3 700	1,1
TPPH_2/Et_2AlCl	8,1	400	168	10	0	8 500	1,08
MTPPH/Et_2Zn	-	2 100	96	91	-	27 000	1,15

Tabelul 10

PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE COPOLIMERILOR CO_2-EPOXIZI [62]

Proprietate	Copolimer CO_2-etilenoxid	Copolimer CO_2-propenoxid	Copolimer CO_2-butenoxid	Metodă
Temperatură tranziție vitroasă, °C	5	30	66	-
Rezistență la rupere, kgf/cm^2	59,1	332	370	ASTM-D 882
Modul de elasticitate, kgf/cm^2	21	9 930	21 900	ASTM-D 882
Duritate Rockwell	-	-	R:112, M:62,4	ASTM-D 785
Densitate, g/cm^3	1,429	1,275	1,18	ASTM-D-792
Index refracție	1,470	1,463	1,470	ASTM-D 542
I.C.T., 165°C, g/10 min	7	68,5	-	ASTM-D 1238
Rezistența la șoc, kgf.cm/cm	-	-	2,2	ASTM-D 256
Căldură de ardere, kcal/kg	3 320	4 420	5 060	-
Constanta dielectrică, 10^3 Hz	4,32	3	-	JISK 6911
Rezistivitate volum, cm	$2,4x10^{14}$	$1,0x10^{16}$	-	JISK 6911
Absorbție apă, 23°C, %	0,406-0,688	0,397	-	ASTM-D 570
Permeabilitate: H_2O cc/cm^2	$1,7x10^{-7}$	$1,3x10^{-7}$	$1,2x10^{-7}$	ASTM-D 1434

Descompunerea copolimerilor alternanți CO_2-epoxid la încălzire moderată duce la formare carbonatului ciclic corespunzător:



La temperaturi mai înalte, carbonatul ciclic se descompune în continuare rezultând CO_2, epoxid și alți compuși [61]. Totuși la 140-150°C copolimerii CO_2-etilenoxid și CO_2-propenoxid pot fi injectați fără modificări sensibile ale proprietăților [62].

Copolimerii CO_2-epoxid sunt hidrolizați cu ușurință, mai ales în medii alcaline. Chiar în apă distuilată, la pH 7, copolimerul hidrolizează la încălzire [61].

În tabelul 10 se dau proprietățile fizico-mecanice determinate pentru copolimerii CO_2 cu etilenoxid, propenoxid și buten-2-oxid sintetizați de Inoue [61,62] folosind sistemul catalitic Et_2Zn-H_2O.

Kuran [63] utilizând procedeul de calcul al unor proprietăți fizice pe baza contribuțiilor de grup a calculat un număr de proprietăți pentru polipropilencarbonat, comparându-le cu valorile obținute de Inoue [61,62] și cu cele determinate pentru polipropilencarbonatul sintetizat cu sistemul Et_2Zn-pirogalol (2:1). După cum se vede și în tabelul 11, s-a obținut o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate.

Tabelul 11

PROPRIETĂȚILE COPOLIMERILOR CO_2-PROPENOXID

Proprietate	U.M	Calculat	după [62]	Determinat [63]
Temperatura de tranziție vitroasă	°K	303,5	303,16	-
Densitate	g/cm^3	1,267	1,275	1,300
Index refracție	-	1,500	1,463	-
Constanta dielectrică	-	3,411	3	-
Modul elasticitate	N/m^2	$1,65x10^9$	$0,97x10^9$	$1,47x10^9$
Rezistență rupere	N/m^2	$4,2x10^7$	$3,25x10^7$	$3,06x10^7$

Tabelul 12

PROPRIETĂȚILE POLICARBONAȚILOR

Proprietate	U.M.	Copolimer CO_2 stirenoxid	poli(4,4'izopropiliden difenilencarbonat comercial)
Temperatura de tranziție vitroasă	°K	353,4	414/423
Densitate	g/cm^3	1,268	1,200
Constanta dielectrică	-	3,272/3,178	2,6/3
Modul elasticitate	N/m^2	$2,35x10^9$	$2,47x10^9$
Rezistență rupere	N/m^2	$5,30x10^7$	$6x10^7$

Folosind aceeași metodă, s-au calculat și unele proprietăți ale copolimerului CO_2-stirenoxid comparându-le cu cele ale unui policarbonat comercial.

Datele din tabelul 12 indică valori apropiate față de policarbonatul comercial.

Bibliografie

1. ONCESCU, T. și IONESCU, S.G., Conversie Fotochimică și Stocare de energie solară, Ed. Academiei, București, 1985, p. 71
2. WALL, L.A. și BROWN, D.W., J. Polym. Sci., C 4, 1964, p. 1151
3. STEVENS, H.C , Brevet SUA 3.248.415, 1966
4. PESCAE, P.F., Liebigs Ann. Chem., **705**, 1967, p. 134
5. FURUKAWA, J., TSURUTA, T., SAKATA, R., Saegusa, T. și KAWOSAKI, A., Makromol. Chem., **32**, 1959, p. 90
6. VANDERBERG, E.J., J. Polym. Sci., Part. A-1.7, 1969, p. 525
7. INOUE, S., KOINUMA, H. și TSURUTA, T., J. Polym. Sci., Part B, Polymer Letters **7**, nr. 4, 1969, p. 287
8. INOUE, E., KOINUMA, H. și TSURUTA, T., Makromol. Chem., **130**, 1969, p. 210
9. SOGA, K., CHIANG, W.Y. și IKEDA, S., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **12**, nr. 1, 1974, p. 121
10. KAGIYA, T. și MATSUDA, T., Polym. J., **2**, nr. 3, 1971, p. 398
11. SOGA, K., HOSADA, S. și IKEDA, S., Makromol. Chem., **176**, nr. 6, 1975, p. 1907
12. SOGA, K., HOSADA, S., TAZUKE, Y. și IKEDA, S., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. **13**, nr. 5, 1975, p. 265
13. YAMAZAKI, N., HIGASHI, F. și IGUCHI, T., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, nr. 9, 1974, p. 517
14. CHIANG, W-Y., Ta Tung Hsueh Pao, **8**, 1978, p. 255

15. CHIANG, W-Y., Proc. Natl. Sci., Counc., Republica China, **2**, nr. 2, 1978, p. 170
16. SAEGUSA, T. și KOBAYASHI, KIMURA, Y., Macromolecules, 10, nr. 1, 1977, p. 68
17. KURAN, W. și RAKICKI, A., Angew. Makromol. Chem., **78**, 1979, p. 217
18. INOUE, S., KOINUMA, H. și TSURUTA, T., Brevet SUA 2.3.585.168, 1971
19. MURAYAMA, N. și IITSUKA, I., Brevet Jap. - 77 94.399, 1977
20. HULL, C.G. și BOOR, J., Brevet SUA, 3.706.713, 1972
21. KIMURA, A., HARADA, J. și WATANABE, K., Brevet Jap. 75 94.095, 1975
22. KIMURA, A., HARADA, J. și WATANABE, K., Brevet Jap. 75 137.393, 1975
23. ISHIMORI, M., NAKASUGI, O., TAKEDA, N. și TSURUTA, T., Makromol. Chem. **115**, 1968, p. 103
24. INOUE, S., KOBAYASHI, M., KOINUMA, H. și TSURUTA, T., Makromol. Chem., **155**, 1972, p. 61
25. INOUE, S., KANBE, T., MIYAZAKI, N. și YOKOKAWA, M., Brevet SUA, 3.900.424, 1975
26. INOUE, S., KANBE, T., TAKADA, T., MIYAZAKI, N. și YOKOKAWA, M., Brevet SUA 3.953.383, 1976
27. RÄTZSCH, M. și HAUBOLD, W., Faserforsch. Textiltech., **28**, 1977, p. 15
28. KAMITO, M., KOTA, T., MYAZAKI, N., YOKOKAWA, M. și INOUE, S., Brevet Jap. 80 29.093, 1980
29. KOBAYASHI, M., INOUE, S. și TSURUTA, T., Macromolecules, **4**, nr. 5, 1971, p. 658
30. KOBAYASHI, M., TANG, Y.L., TSURUTA, T. și INOUE, S., Makromol. Chem., **169**, 1973, p. 69
31. KURAN, W., PASYUKIEWICZ, SKUPINSKA, J. și ROKICKI, A., Makromol. Chem. **177**, 1976, p. 11
32. KURAN, W., PASYUKIEWICZ, S. și SKUPINSKE, J., IUPAC 1-st Int. Symp. Polym. Heterocycles (Ring-opening), Warsaw-Jablonna, 1975, p. 158
33. KURAN, E., PASYUKIEWICZ și SKUPINSKA, J., Makromol. Chem. **177**, 1976, p. 1283
34. KURAN, W., PASYUKIEWICZ, S. și SKUPINSKA, J., Makromol. Chem. **178**, 1977, p. 47
35. KURAN, W., PASYUKIEWICZ, S. și SKUPINSKA, J., Makromol. Chem., **178**, 1977, p. 2149
36. NISHIMURA, M., KASAI, M. și TSUCHIDA, E., Brevet Jap. 79 38.397, 1979
37. NISHIMURA, M., KASAI, M. și TSUCHIDA, E., Brevet Jap. 79.139.994, 1979
38. NISHIMURA, M., KASAI, M. și TSUCHIDA, E., Makromol. Chem., **179**, nr. 8, 1978, p. 1913
39. TSUCHIDA, E. și KASAI, M., Makromol. Chem., **181**, nr. 8, 1980, p. 1613
40. IKEDA, S., SOGA, K. și HYAKKOKU, K., Brevet Jap. 79.71.200, 1979
41. SOGA, K., HYAKKOKU, K., IZUMI, K. și IKEDA, S., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **16**, nr. 9, 1978, p. 2383
42. SOGA, K., HYAKKOKU, K. și IKEDA, S., J.Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., **17**, nr. 7, 1979, p. 2173
43. KOBAYASHI, M., INOUE, S. și TSURUTA, T., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **11**, nr. 9, 1973, p. 2383
44. ROKICKI, A. și KURAN, W., Makromol. Chem., **180**, 1979, p. 2153
45. RĂILEANU, M., "Influența mediului asupra reactivității chimice, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1981, p. 94
46. GUTMAN, V., Coord. Chem. Rev., **18**, 1976, p. 225
47. DIXON, D.D. și FORD, M.E., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **18**, nr. 9, 1980, p. 599
48. INOUE, S., KOINUMA, H., YOKOO, Y. și TSURUTA, T., Makromol. Chem., **143** (3538), 1971, p. 97
49. INOUE, S., KOINUMA, H. și TSURUTA, T., Polymer J., **2**, nr. 2, 1971, p. 220
50. INOUE, S., TSUKUMA, I., KAWAGUCHI, M. și TSURUTA, T., Makromol. Chem., **103**, 1967, p. 151
51. HIRANO, T., INOUE, S. și TSURUTA, T., Makromol. Chem., **176**, 1975, p. 1913
52. HIRANO, T., INOUE, S. și TSURUTA, T., Makromol. Chem., **177**, 1976, p. 3237
53. HIRANO, T., INOUE, S. și TSURUTA, T., Makromol. Chem., **177**, 1976, p. 3245
54. HIRANO, T., INOUE, S. și TSURUTA, T., Polym. J., **9**, nr. 1, 1977, p. 101
55. INOUE, S., MATSUMOTO, K. și YOSHIDA, Y., Makromol. Chem., **181**, 1980, p. 2287
56. SOGA, K., UENISHI, K., HOSODA, S. și IKEDA, S., Makromol. Chem., **178**, 1977, p. 893
57. SOGA, K., HYAKKOKU, K. și IKEDA, S., Makromol. Chem., **179**, 1978, p. 2837
58. SOGA, K., UENISHI, K. și IKEDA, S., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **17**, 1979, p. 415
59. TAKEDA, N. și INOUE, S., Makromol. Chem., **179**, 1978, p. 1377
60. INOUE, S., Kobunshi no Kino Sekkei to Sono Oyo, Shinpojumu, 1980, p. 29
61. INOUE, S., TSURUTA, T., TAKADA, T., MIYAZAKI, N., KAMBE, M. și TAKAOKA, T., Appl. Polym. Symp., 26, 1975, p. 257
62. INOUE, S., Chem. Techn., **6**, nr. 9, 1976, p. 588
63. KURAN, W. și ROKICKI, A., Angew. Makromol. Chem., **78**, 1979, p. 217

Intrat în redacție: 21 IV 1995

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă oferă pentru sănătatea Dvs din Farmacia Domnului:

Extracte variate din plante medicinale din cultură și floră spontană, de uz cosmetic și farmaceutic
Medicamente: Anghirol, Fitodiab, Neuromion, Chelstop
Săpun moale, lichid destinat protecției epidermei
Oțet alimentar vitaminizant

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Păducelul (Crataegus)

II.Principii active - acțiune farmacologică

Metode moderne de analiză au stabilit pentru florile, frunzele și fructele de păducel o compoziție foarte complexă, numeroase substanțe organice fiind identificate și determinate cantitativ[1,2]. Printre acestea se menționează deobicei polifenoli, flavone, taninuri, antociani, acizi triterpenici, steroli, derivați cu funcție aminică, aminoacizi, vitamine și zaharuri. În păducel există de asemenea numeroase oligoelemente.

Corelările acestor principii active cu multiplele virtuți terapeutice ale preparatelor de păducel, nefiind elucidate, sunt mereu în actualitate.

Următoarele acțiuni farmacologice se menționează deobicei pentru păducel: acțiune asupra inimii, asupra circulației coronariene și cerebrale acțiune hipotensivă, acțiune asupra musculaturii netede, acțiune lipidemiantă, acțiune antioxidantă, acțiune asupra sistemului nervos central și vegetativ, și acțiune asupra epidermei.

Primele 3 acțiuni, corelate între ele, se traduc prin acțiunea benefică a păducelului asupra sistemului cardiovascular. Se menționează [3] pentru extractele de păducel un efect inotrop pozitiv și cromotrop-negativ asociat cu o îmbunătățire a utilizării oxigenului la nivelul miocardului, o creștere a energiei miocardice (efect cardiotonic), acestea fiind datorate, după unele presupuneri derivaților flavonici, dar și catehinelor aminopurinei, colinei și acetilcolinei.

În cazul infarctului miocardic indus experimental, în experiențe pe animale s-a arătat că preparatele de păducel prin conținutul lor flavonic stimulează procesul de revascularizare normală a zonei infarctizate. Această revascularizare reprezintă un fenomen compensator care însoțește procesul de apariție al necrozei postischemice. Există dovezi că sub influența preparatelor de păducel vasele mici (venule, arteriole, capilare) sunt mai rapid regenerate decât cele mari (vene, artere).

A fost de asemenea semnalată o acțiune antiaritmică; aritmii provocate experimental cu clorură de bariu pe șoarece sau iepure cedând la administrarea unui extract de păducel conținând favone[5]. Tulburările de ritm cardiac sunt reduse de păducel, sunt eliminate extrasistolele și tahicardia paroxistică.

Studiindu-se efectele preparatelor de păducel asupra circulației s-a constat că administrate intravenos pe iepure, extractele măresc semnificativ debitul coronarian, scad rezistența coronariană și tensiunea arterială realizând simultan creșterea performanței cardiace [6]. Prin inducerea unei mai bune

circulații la nivelul coronarelor, preparatele reduc predispoziția la accesele de angor și înlătură tulburările coronariene subiective. Celulele musculare ale cordului mai bine hrănite își intensifică activitatea. Se realizează astfel o relație circulație-tonus îmbunătățită o reglare și normalizare a activității inimii, care poate explica și scăderea tensiunii arteriale. Unele studii corelează aceste acțiuni cu prezența acizilor triterpenici, altele cu prezența flavonelor, a antocianilor și a compușilor de condensare flavanici. Mai recent [7-9] activitatea cardiovasculară a extractelor de păducel este corelată și cu conținutul de aminoacizi (metionină, glutamină, acid glutaminic și aspartic) precum și cu conținutul în oligoelemente (mai ales Cu, Mn) al preparatelor. Asupra musculaturii netede extractele de păducel au o acțiune ușor antispastică; administrate intravenos pe pisică ele inhibă tonusul și peristaltismul intestinului subțire și au o acțiune profilactică asupra spasmului indus de acetilcolină [3].

Pentru păducel au fost semnalate efecte hipolipidemiante [10]. Extractele administrate pe șoarece, intravenos, au determinat micșorarea depozitului lipidic în ficat și aortă, asociat cu scăderea nivelului de colesterol, trigliceride și fosfolipide în sânge. Pe lângă aceste proprietăți care sunt legate de prevenirea arterosclerozei, este menționată în literatură activitatea antioxidantă a extractelor de păducel [11], de asemenea importantă în tratamentul îmbătrânirilor precoce. Activitatea antioxidantă pare a fi corelată cu conținutul total în polifenoli, conținutul în flavone, proantocianidină și catehină.

Există date [12,13] privitoare la acțiunea extractului de crataegus asupra sistemului nervos central și vegetativ. Extractele influențează activitatea motorie și răspunsul animalului studiat la acțiunea unor medicamente cu efecte cunoscute asupra sistemului nervos central (pentetrazol, nicotină, hexabarbital). Utilizând extracte de păducel administrate intravenos s-a constat la șoarece scăderea agresivității, hipotermie, prelungirea narcozei barbiturice și o acțiune analgezică. A fost de asemenea observat un efect coliniomimetic și simpaticolitic, acesta din urmă având un efect favorabil asupra circulației coronariene [14].

Pentru preparatele de păducel Beuscher [is] a stabilit o acțiune de creștere a fagocitozei față de Staphylococus aureus și creștere a activității enzimatice lizozomale pe macrofagii periteniali de șoarece.

În unele lucrări recente [16,17] se menționează introducerea extractelor de păducel în preparate cosmetice cu efecte vasoconstrictoare tonifiante și de curățire a epidermei.

Acțiunea farmacologică a preparatelor de păducel, ca și compoziția lor este extrem de complexă. De aceea în ultimul timp se discută mai puțin despre unul sau câțiva compuși activi responsabili pentru anumite activități farmacologice. La păducel ca și în alte cazuri acestea se datoresc desigur unui uriaș fitocomplex înglobând în sine multiplele clase de compuși organici menționați anterior, în reciprocă potențare.

Bibliografie

1 MESSEGUE,M.,"Mon herbier de santé" Lafoont/Tchau - Opera Mundi Paris 1976
2 CIULEI,I , col,"Plante medicinale fitochimie și fitoterapie", 1, Editura medicală București, 1993
3 PAPP,G., Arch.Int.Pharmacodyn. **160**, 1966, p.147
4 GUENDJEV,Z., Arzneim. Forsch., **27**, nr.3, 1977, p.1576
5 GUSENIOV,D.I., Kardiol. **6**, nr.5, 1966, p.82
6 CRISTESCU, A. și colaboratorii, "Symposium Flavonoidae", Cluj Napoca, 1984
7 SAMYLINA,I.A., Farmatsiya (Moscow). **39**, nr.1, 1990, p.12
8 KISELEEVA, T.L., Rastit.resur.**2S**, nr.1, 1989, p.92
9 KISELEEVA, T.L., Rastit.resur. **2S**, nr.4, 1989 N Su 6
10. SHANTAI S., Indian J.Biochem Biophys, **31**, nr.2, 1994
11. BAHORUN,T., Planta med. **60**, nr.4, 1994, p.323
12. MANOLOV,P., Farmatsiya (Moscow), **41**, nr. 3, 1992, p. 60
13. REWERSKI,W., Arzneim. Forsch, **27**, nr.7, 1977, p.1407
14. ***Crataemon (medicament).Prospect Pharmachim Bulgaria
15. BEUSCHER,N., - Arzneim Forsch **32**, nr.1, 1982, p.134
16. REHWALD,A.,J.Chromatogr.A. **677**, nr.1,1994, p.25
17. VALDEZ,D. Brevet Spania ES. 2.049660/1994, cf C.A. **121**, 213020k

LILIANA MANEA

MELANIA - LILIANA ARSENE
STELIAN NICULESCU

Biocataliza în medii neapoase, fundamentare teoretică şi practică

III. Separarea spaţială a biocatalizatorului şi a solventului

C.Z.: 573. 6 : 541. 128

Among the various approaches of using organic reaction media in biotechnological area, especially water/organic solvent two-phase systems seem to possess several of the practical advantages expected in experimental runs. The paper presents a classification of the biphasic systems, including their special cases, according to the spatial separation of biocatalyst and organic solvent. Some general considerations on the catalytic activity of enzymes in macro- and microheterogeneous biphasic systems, as well as their main characteristics, like biocatalyst state and stability, partioning reactants/ products, product and biocatalyst recovery, mass-transfer problems, are discussed. Different theoretic hypotheses are pointed out, proposing to elucidate, at least in part, the enzymes mechanisms to maintain their catalytic activity in non-conventional media.

Biocatalizatorii-enzime, celule microbiene, vegetale sau animale, organite celulare-sunt în mod tradiţional folosiţi în sisteme apoase, ce presupun reactanţi solubili în apă.

Odată cu recentele dezvoltări ale biotehnologiei sunt necesare aplicaţii mult extinse ale biocatalizei, de exemplu bioconversia compuşilor biologici sau xenobiotici, care au caracter hidrofobic. În asemenea sisteme de bioconversie este necesară folosirea solvenţilor organici pentru a realiza solubilizarea reactanţilor, ceea ce presupune cunoaşterea efectelor solvenţilor organici asupra proprietăţilor şi funcţiilor enzimelor.

Enzimele, ca şi alte proteine, îşi menţin conformaţia structurală prin interacţiunile intramoleculare dintre lanţurile de aminoacizi. În soluţiile apoase moleculele de enzimă prezintă atât domenii hidrofilice, care se află în contact cu apa, cât şi domenii hidrofobice orientate spre interiorul moleculelor. Când polaritatea solvenţilor, ce înconjoară moleculele de enzimă, se reduce prin adăugare de solvenţi organici, domeniile hidrofobice au tendinţa de a se dispersa, ceea ce are ca rezultat denaturarea moleculelor, iar interacţiunile hidrofobice dintre moleculele de enzimă şi substrat sunt afectate [1]. De aceea, starea adecvată de hidratare a moleculelor de enzimă trebuie păstrată pentru a asigura conformaţia activă şi stabilă a enzimei chiar şi în situaţia în care sunt folosiţi solvenţi organici în sistem, comportarea acesteia fiind afectată de contactul cu un solvent neapos [2].

Unele enzime pot fi folosite în amestecuri de apă cu solvent organic polar, cum ar fi metanolul sau dimetilsulfoxidul. Totuşi, cele mai multe dintre ele sunt inactivate când concentraţia de solvent depăşeşte concentraţia de aproximativ 30%, ceea ce limitează folosirea acestor sisteme.

Un potenţial considerabil mai mare îl prezintă, însă, sistemele de reacţie ce conţin solvent organic nemiscibil cu apa. Folosirea lor determină apariţia a două sau mai multe faze, enzima fiind menţinută într-o fază apoasă ce conţine doar concentraţii reduse de specii organice nepolare. În acest mod, inactivarea enzimei este mult mai puţin frecventă decât în cazul solvenţilor organici miscibili cu apa, iar activitatea catalitică poate fi păstrată chiar la concentraţii totale de apă de 1% sau chiar mai puţin.

Biochim. MELANIA - LILIANA ARSENE, dr. biochim. STELIAN NICULESCU, Institutul de Cercetări Chimice Bucureşti

Sistemele de reacţii enzimatice în medii neapoase au fost concepute să realizeze, în final, separarea spaţială a biocatalizatorului de solventul organic, ele fiind organizate în aşa fel încât enzima să vină cât mai puţin în contact cu componentul nepolar, găsindu-se într-un mediu apos favorabil. Faza apoasă este, în cele mai multe cazuri, o soluţie diluată, dar în alte cazuri constă doar în cantităţile extrem de reduse de apă adsorbite pe suprafaţa particulelor de enzimă [3].

Diferitele tipuri de sisteme bifazice folosite în biocataliza în medii neapoase pot fi grupate în două categorii în funcţie de aspectul macroscopic al acestora şi care corespunde modului în care se realizează separarea spaţială a biocatalizatorului şi a componentului organic.

Sisteme bifazice macroheterogene

Asemenea sisteme constau din două faze macroscopice, ce sunt reprezentate de faza apoasă ce conţine enzima fie sub formă dizolvată, fie sub formă solidă (imobilizată sau liofilizată şi suspendată în solventul organic) şi de faza organică nepolară (solvent organic sau gaz în stare supercritică).

Sisteme lichid - lichid

Cea mai simplă procedură de realizare a sistemului bifazic macroheterogen este de tipul apă-solvent organic nemiscibil cu apa în care faza apoasă formează fie un strat separat de stratul organic, fie există sub formă de picături dispersate în solvent. Indiferent de forma sub care se prezintă, ea reprezintă doar câteva procente din volumul total al sistemului de reacţie.

În sistemele bifazice lichid-lichid, reacţiile enzimatice decurg numai în faza apoasă, ce conţine biocatalizatorul. Substratul este, în general, localizat în faza organică, transferul reactanţilor între cele două faze fiind realizat prin simpla amestecare sau agitare. În acest fel, datorită partiţiei substratului în faza apoasă, acesta este transformat de enzimă, iar produsul este extras în faza organică. În aceste condiţii chiar compuşii cu solubilitate foarte redusă în apă, cum ar fi steroizii şi lipidele, pot fi supuşi conversiei enzimatice. Mai mult chiar, însăşi faza organică poate juca rol de substrat pentru reacţia enzimatică. De exemplu, lipaza izolată din Mucor miehei a fost folosită pentru cataliza reacţiei de sinteză dintre glicerol şi acid oleic, prezenţa solventului pentru a solubiliza substratele nefiind necesară [4].

Folosind acest sistem se pot realiza uşor şi cu randamente mari reacţiile ce duc la formarea de apă, cum ar fi sinteza peptidelor, a esterilor aminoacizilor şi a acizilor carboxilici. Deplasarea echilibrului de reacţie spre formarea produsului de reacţie se datorează conţinutului scăzut de apă din sistem şi extracţiei produsului reacţiei enzimatice în faza organică [5]. Astfel, stabilind condiţiile optime de sinteză a dipeptidei N-acetil-triptofanil-L leucinamidă de către α-chimotripsină în sisteme bifazice apă/acetat de etil se obţine un randament de conversie de 100%, pe când în soluţie apoasă, echilibrul reacţiei este deplasat spre aminoacizi, deci spre reactanţi.

Efectul *p*H-ului asupra catalizei enzimatice în sisteme bifazice este acelaşi ca şi în cazul sistemelor apoase tamponate [6], iar valorile constantelor de echilibru corespund şi ele celor din aceste soluţii; de aceea se iau în consideraţie numai concentraţiile reactanţilor şi ale produşilor în faza apoasă [7]. Viteza de reacţie este dependentă de concentraţia de substrat din faza apoasă, mai mult chiar decât de concentraţia lui totală, ceea ce indică faptul că biocataliza are loc în faza apoasă. S-a emis şi ipoteza că transformările enzimatice au loc la interfaţa dintre cele două faze.

Drept catalizatori, în asemenea sisteme bifazice, pot fi folosite atât enzime în stare liberă, cât şi celule. În general, în cazul utilizării enzimelor, viteza de amestecare asigură randamente mari de transformare biochimică, ea fiind dependentă de natura solventului şi a substratului, ca şi de cantitatea de enzimă folosită [8]. În proces, rezistenţa la transferul substrat/produs dintr-o fază în alta este neglijabilă comparativ cu rezistenţa difuzională caracteristică fiecăreia dintre cele două faze [9]. De aceea efectul raportului dintre solventul apos şi cel organic asupra vitezei de reacţie influenţează puternic eficienţa conversiei substratului.

În cazul în care celulele sunt folosite drept biocatalizatori, situaţia este mai complexă deoarece difuziunea reactivilor în celule poate limita viteza de bioconversie. Conversiile în medii organice catalizate de microorganisme introduc, în anumite cazuri, un parametru suplimentar - viabilitatea. Rezultatele obţinute cu un sistem-model, ce foloseşte conversia steroizilor cu celule de Flavobacterium dehydrogenans într-un sistem bifazic, arată că viabilitatea mare este o precondiţie pentru realizarea unei activităţi corepunzătoare. Viabilitatea este dependentă de caracteristicile solventului şi anume log P şi de constantele hidrofobice fragmentare ale substituenţilor solventului [10].

Principalele caracteristici ale sistemului bifazic macroheterogen lichid-lichid sunt reprezentate de simplitatea procedurii, de posibilitatea de regenerare a enzimei şi de separarea eficientă a produsului de

reacție. Pe de altă parte, aceste sisteme au și dezavantaje, printre care se poate enumera faptul că unii solvenți apolari, folosiți drept fază organică, sunt, într-o anumită măsură, solubili în apă. În general prezența lor în faza apoasă, chiar și în concentrații mici, poate avea ca rezultat deteriorarea proprietăților catalitice ale enzimelor dizolvate în această fază. Un alt impediment este faptul că aria interfeței apă/solvent organic este, de obicei, destul de mică, ceea ce determină creșterea timpului de conversie datorită vitezei mici a transferului de masă. Acest neajuns poate fi eliminat, în principiu, prin intensificarea agitării, ce determină formarea unei emulsii caracterizate printr-o arie de contact mai mare și care asigură viteze mărite ale reacției enzimatice. Formarea emulsiei poate fi însoțită, însă, și de efecte nefavorabile datorită tendinței moleculelor de enzimă de a se adsorbi la interfață, fenomen ce este însoțit de procese de denaturare și inactivare.

Sisteme lichid-solid

Prevenirea efectelor secundare nedorite ale sistemului lichid-lichid se poate realiza prin utilizarea sistemului bifazic ce conține o fază solidă, constituită din enzime imobilizate pe suporturi solide sau suspendate sub formă solidă, direct în solvent.

Enzime imobilizate

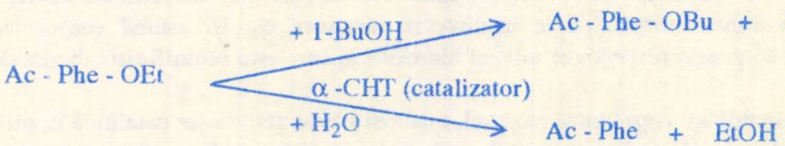
Suspensia apoasă a particulelor ce reprezintă biocatalizatorul imobilizat prin adsorbție pe un suport solid, prin legare covalentă de suprafața suportului solid sau prin entrapare, poate fi folosită pentru formarea unui sistem bifazic lichid-solid prin adăugarea ei la o fază organică.

În asemenea sisteme biocatalizatorii imobilizați sunt protejați față de contactul direct, nefavorabil cu interfața apă/solvent organic, ceea ce le mărește stabilitatea comparativ cu sistemele bifazice lichid-lichid. De exemplu, 20 β-hidroxisteroid dehidrogenaza imobilizată pe Sepharose-4B, activată cu BrCN, își păstrează aproximativ 60% din activitatea inițială după două luni de operare continuă în sisteme apă/acetat de etil, pe când enzima liberă este inactivată după câteva zile [4].

După cum s-a arătat, apa are un rol crucial în cazul catalizei enzimatice în medii neapoase [11], ori prezența suportului de imobilizare în sistemul de reacție determină partiția apei între enzimă, suport și solvent. Din acest motiv, Mattiasson și colaboratorii au propus conceptul de "acvafilicitate", ce exprimă capacitatea suporturilor de a adsorbi apa, acesta fiind un ghid bun în alegerea suportului material adecvat [12]. S-a constatat că enzimele depuse pe suporturi cu "acvafilicitate" mică prezintă activitate catalitică mai mare decât în situația în care sunt folosite suporturi cu capacitate mai mare de adsorbție a apei. Adăugarea suplimentară de apă în cea de-a doua situație nu este suficientă pentru obținerea vitezei de reacție la fel de mari ca cea înregistrată în cazul suporturilor caracterizate de "acvafilicitate" mică. În consecință, se poate considera că influența suporturilor de imobilizare asupra enzimelor nu se rezumă la competiția pentru apă, ce apare între componentele sistemului.

Studiind influența suporturilor asupra activității enzimatice a alcooldehidrogenazei (ADH) și a α-chimotripsinei (CHT) s-a constatat că viteza de reacție obținută la aceeași activitate a apei, dar folosind suporturi diferite, variază foarte mult, indicând o influență directă a suportului asupra enzimei [13]. Activitatea apei este definită convențional prin raportarea la apă pură la aceeași temperatură și presiune, care este considerată a avea valoare egală cu 1 [14].

Suportul influențează nu numai activitatea totală a enzimei, dar și vitezele relative ale diferitelor reacții pe care acestea le catalizează. Astfel, în cazul α-CHT ce catalizează alcooliza N-acetil-L-fenilalanil etilesterului cu 1-butanolul, imobilizarea pe Celita permite obținerea unei viteze de reacție mari, dar numai 1/3 din etilester este transformat la butilester, restul fiind hidrolizat. Prin înlocuirea suportului de imobilizare cu Accurel PA 6, suport de natură poliamidică, alcooliza devine reacția dominantă, iar la o activitate mică a apei (0,33), hidroliza este redusă complet concomitent cu menținerea unei activități mari de alcooliză (schema 1).



Schema 1

Sistemul lichid-solid facilitează separarea biocatalizatorului din amestecul de reacție, ceea ce reprezintă un avantaj important atât în ceea ce privește posibilitatea refolosirii biocatalizatorului, dar și a recuperării produsului când acesta este concentrat în faza apoasă și nu în cea organică.

Prezența fazei solide în sistem poate determina, însă, limitări ale transferului de masă, mai ales în

situaţia în care există diferenţe semnificative între hidrofobicitatea/hidrofilia reactantului şi/sau a produsului ce difuzează şi cea a suportului de imobilizare.

O soluţie interesantă este cea propusă de Fukui [1], care foloseşte pentru imobilizarea biocatalizatorului geluri formate din răşini fotopolimerizabile şi monomeri de uretan. Variind raportul dintre fragmentele hidrofilice şi cele hidrofobice din molecula monomerului, proprietăţile gelului pot fi modulate astfel încât să se obţină raportul optim hidrofobicitate/hidrofilie dintre reactanţi şi matrice, raport care să favorizeze transferul de masă.

O variantă a metodei este reprezentată de utilizarea polimerilor hidrofobici ca fază neapoasă [5]. În acest caz, enzima este dizolvată în faza apoasă, pe când substratul insolubil în apă este concentrat în particule de polimer hidrofobic, care sunt suspendate în faza apoasă. Aceste particule funcţionează ca nişte rezervoare, eliberând treptat substratul în faza apoasă, unde este supus transformării biocatalitice. Astfel, pentru conversia enzimatică a steroizilor s-a folosit un sistem bifazic care conţine poli (dimetilsiloxan) ca fază neapoasă polimerică.

Enzime solide suspendate în solvenţi organici

Printre variatele forme sau sisteme în care enzimele sau celulele întregi sunt active în solvenţi organici, suspendarea pudrei de enzimă în formă foarte fină într-un sistem monofazic de solvent reprezintă, probabil, cel mai simplu sistem şi de aceea poate fi aplicat cu uşurinţă la scară industrială. Sistemele de cataliză enzimatică în monofază de solvent organic sunt definite ca fiind cele în care lipseşte o fază apoasă distinctă şi de aceea presupun insolubilitatea preparatelor enzimatice în solvenţi organici [15].

Folosirea suspensiei de enzime solide în solvenţi organici a fost semnalată încă din 1913 de Bourquelet şi Bridel [5], ce au realizat sinteza stereospecifică a diverselor alchilglucozide cu randamente mari (80-85%), folosind drept catalizator o emulsină uscată, suspendată în alcool. Chiar de atunci, autorii au sugerat că această abordare poate fi satisfăcătoare şi universal aplicabilă. După 50 de ani, Dastoli [16] demonstrează că α-chimotripsina cristalizată şi xantinoxidaza liofilizată sunt active, când sunt suspendate în diverşi solvenţi organici.

În ultimile decenii, Klibanov şi colaboratorii au semnalat că o mare parte dintre enzime, printre care lipazele, proteazele, unele oxidoreductaze, pot funcţiona în formă solidă, formând suspensii în solvenţii organici cu conţinut extrem de redus de apă, sub limita de solubilitate a acesteia în respectivii solvenţi, considerându-se că biocataliza are loc în solvenţi practic anhidri [17].

În asemenea sisteme bifazice lichid-solid, preparatele enzimatice se folosesc sub formă cristalizată, liofilizată, de pudră comercială sau precipitată cu acetonă din soluţia apoasă, activitatea lor catalitică fiind, în multe cazuri, comparabilă cu cea determinată în soluţie apoasă.

Este important de subliniat că acest tip de abordare a biocatalizei în medii neapoase poate fi folosit cu succes numai dacă solventul este suficient de hidrofobic (solvenţi organici lipofilici cu log P>4) [18], utilizarea solvenţilor miscibili cu apa (etanol, acetonă) determinând, în majoritatea cazurilor, inactivarea enzimelor datorită capacităţii de absorbţie a apei din stratul de hidratare al moleculei de enzimă. Totuşi, unele enzime (xantinoxidaza, lipaza pancreatică porcină) fac excepţie, ele funcţionând chiar şi când sunt suspendate în astfel de solvenţi. O posibilă explicaţie o constituie faptul că aceste enzime îşi menţin atât de strâns legat stratul de hidratare încât nici chiar solvenţii hidrofilici nu îl pot îndepărta.

Remarcabila activitate catalitică a enzimelor suspendate în solvenţi nemiscibili cu apa suscită un interes deosebit, ce se materializează în elaborarea unui număr mare de teorii şi ipoteze ce-şi propun să elucideze, cel puţin parţial, această capacitate deosebită şi, în parte surprinzătoare, a enzimelor.

Conform lui Klibanov [19], insolubilitatea enzimelor reduce aproape total flexibilitatea lor conformaţională, ceea ce permite menţinerea în mediu neapos a conformaţiei corespunzătoare soluţiei apoase din care au fost obţinute. Într-adevăr, puţinii solvenţi ce pot dizolva enzimele, cum ar fi dimetilsulfoxidul sau dimetilformamida, le inactivează deoarece ele îşi asumă conformaţia ce este termodinamic favorabilă pentru respectivul solvent hidrofilic şi care este semnificativ distinctă de cea din soluţia apoasă.

O altă explicaţie privind capacitatea enzimelor de a-şi păstra activitatea catalitică în mediu nepolar este propusă de Khmelnitsky şi colaboratorii [20], care presupun formarea la suprafaţa particulei solide de enzimă a unui strat de proteină denaturată, care protejează stratul enzimatic profund de contactul nefavorabil cu solventul organic. O contribuţie suplimentară la stabilitatea enzimelor s-ar putea datora aşa-numitului efect de cuşcă: moleculele de enzimă din interiorul particulei solide, fiind puternic aglomerate de moleculele vecine, ce le înconjoară, sunt, practic, imobilizate, ceea ce are drept efect mărirea stabilităţii conformaţionale.

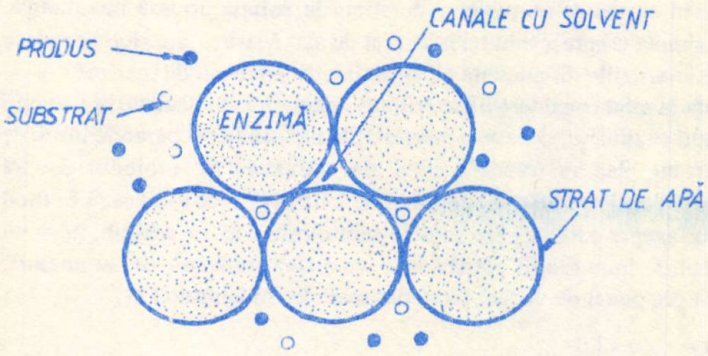


Fig. 1. Reprezentarea schematică a distribuției enzimelor și a solventului organic conform teoriei cavităților

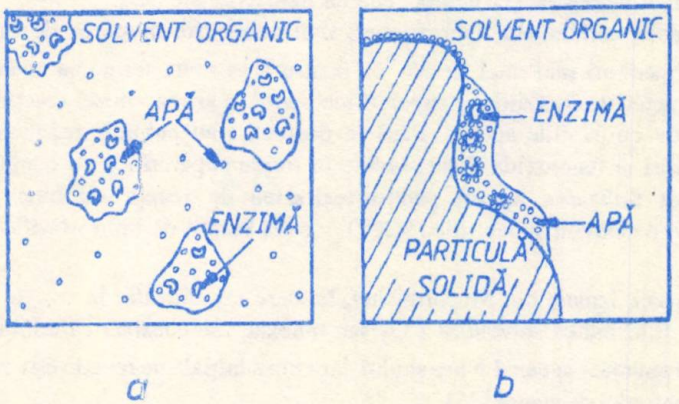


Fig. 2. Reprezentarea schematică a enzimelor suspendate în solvenți organici (*a*) și a enzimelor depuse pe particule solide (perle de sticlă) (*b*)

În elaborarea modelului său, Faber [21] consideră că aglomerarea proteinelor solide suspendate în solvenți organici se aseamănă cu un conglomerat de molecule enzimatice sferice sau elipsoidale, acoperite cu un strat subțire de apă și care este esențială pentru menținerea structurii terțiare a enzimei. Cristalizarea enzimei determină formarea unui sistem mai mult sau mai puțin organizat de canale, care ocupă între 1/3 și 2/3 din volumul total al cristalului. Deoarece conținutul de apă al enzimei liofilizate este de aproximativ 10% g/g, echivalentul a câteva sute de molecule de apă per enzimă (ceea ce este departe de a asigura un monostrat complet de apă), autorii consideră că porii dintre moleculele de enzimă sunt umpluți cu solvent organic. În contrast cu cristalele dense ale compușilor organici cu masă moleculară mică, proteinele solide își păstrează suficientă mobilitate pentru a permite modificările minore necesare în timpul formării complexului enzimă-substrat.

Diametrul cavităților din interiorul proteinei solide se situează în domeniul a 5-60 Å, ele fiind destul de largi pentru a permite moleculelor relativ mici de substrat/produs (~7 Å în diametru în cazul unei mase moleculare de 200) să penetreze structura "împachetată" a cristalelor de enzimă. Astfel, accesul este asigurat pentru o suprafață totală de aproximativ 1-3 x 10^6 m^2 kg^{-1}, suprafață comparabilă cu cea a cărbunelui activ sau a silicei (fig. 1).

În acest fel, datorită structurii poroase a enzimei cristalizate, caracterizată de o rețea ramificată și spațioasă de canale umplute cu solvent, autorul consideră că substratul nu este transformat numai de moleculele expuse la suprafața cristalului, dar și de cele din interiorul acestuia. Faptul că toate moleculele enzimatice ale unui asemenea sistem macroheterogen pot contribui la realizarea reacției de conversie poate reprezenta explicația activității catalitice considerabile a enzimelor în medii organice lipofilice.

Una dintre problemele principale referitoare la acțiunea enzimelor în astfel de medii este cea a valorii de *p*H, cunoscând faptul că reacțiile enzimatice în apă sunt strict dependente de acest parametru. Se consideră că activitatea catalitică a enzimelor solide în medii neapoase depinde de valoarea inițială de *p*H a soluției apoase din care este obținut preparatul enzimatic fie prin liofilizare, fie prin precipitare cu acetonă. La nivel molecular, înseamnă că grupările ionogene ale moleculei enzimatice își păstrează aceeași stare de ionizare cu cea corespunzătoare valorii de *p*H a soluției apoase. Efectul valorii de *p*H asupra activității enzimatice în solvent organic poate fi extrem de drastic, de exemplu reacția de transesterificare dintre esterul etilic al N-acetil-L-fenilalaninei și *n*-propanol, în mediu de octan, este de 300 ori accelerată dacă se folosește enzima precipitată dintr-o soluție cu *p*H 7,8 și nu preparatul comercial de subtilizină [22].

În cazul utilizării enzimelor suspendate în solvent organic pot apare și probleme întâlnite în cataliza heterogenă, și anume limitarea difuziunii în interiorul particulelor. Pentru a scădea restricțiile difuzionale, dimensiunile particulelor enzimatice pot fi micșorate prin măcinarea pudrei enzimatice inițiale, prin sonicarea suspensiei finale sau prin folosirea de perle de sticlă ce sunt acoperite cu un strat subțire de molecule enzimatice [23] (fig. 2).

Acest film enzimatic se obține prin suspendarea perlelor de sticlă în soluția apoasă enzimatică, urmată de precipitarea cu acetonă sau de simpla uscare a soluției în curent de aer. Mărirea interfeței enzimă/substrat, ce se obține în acest mod, scade restricțiile difuzionale cu aproximativ un ordin de mărime.

Un alt parametru, ce poate influența în mod considerabil activitatea enzimelor suspendate în solvenți organici, o reprezintă puritatea preparatului enzimatic, deoarece impuritățile incluse în preparatele brute de enzimă acționează nu numai ca dispersant, dar au totodată efect fie activator, fie inhibitor asupra biocatalizatorului. În soluțiile apoase obișnuite, impuritățile conținute de extractul brut difuzează în mod omogen în soluție, astfel încât efectele lor asupra catalizei enzimatice sunt diminuate. În schimb, în cazul sistemelor microapoase de solvenți organici, impuritățile rămân în vecinătatea moleculelor de enzimă, influențând direct cataliza enzimatică atât din punct de vedere fizic, dar mai ales biochimic [24].

Sisteme fluid supercritic-solid

Folosirea fluidelor supercritice drept mediu de reacție asigură, pe de o parte, îmbunătățirea transferului de masă datorită difuzibilității mărite a reactanților și a viscozității reduse a amestecului și, pe de altă parte, recuperarea facilă a produșilor de reacție și a componentelor nereacționate [25].

Diverse gaze, cum ar fi dioxidul de carbon sau fluoroformul, sunt convertite în starea de fluid supercritic prin comprimarea lor la temperaturi mai mici de 35 ^{0}C, pentru a se evita termoinactivarea enzimelor solide prezente în mediu. Caracteristicile fluidelor supercritice permit mărirea vitezei reacțiilor enzimatice în astfel de medii comparativ cu mediile apoase. Până în prezent, s-au publicat rezultatele referitoare la cataliza cu fosfatază alcalină și fenoloxidază suspendate în fluide supercritice cu conținut scăzut de apă. Totodată, s-a semnalat utilizarea lipazei pentru realizarea de reacții de inter- și transesterificare [26] în mediu de dioxid de carbon supercritic ($SCCO_2$), ca și reacții de transesterificare catalizate de subtilizină [27].

S-au comparat performanțele lipazei, izolate din Mucormiehei, în stare imobilizată, în reacția de esterificare a acidului oleic cu etanolul, folosind ca solvent $SCCO_2$ sau *n*-hexan. Se constată că inhibiția prin exces de substrat (etanol) este mai pronunțată în cazul *n*-hexanului, iar viteza inițială de reacție este mai mare în $SCCO_2$, la valori mari ale concentrației de etanol [25].

Sisteme bifazice microheterogene

Prezența a două faze macroscopice în sistemele prezentate anterior rezolvă unele probleme tehnologice ale biocatalizei în mediu organic (separarea produsului și recuperarea enzimei la sfârșitul procesului), dar determină, inevitabil, apariția unor dezavantaje legate de restricțiile difuzionale din timpul transferului substratului și/sau produsului la interfață. La acestea se adaugă și dificultățile analitice referitoare la imposibilitatea folosirii metodelor spectroscopice uzuale, sistemele bifazice macroheterogene nefiind optic omogene. Aceste neajunsuri sunt eliminate în cazul sistemelor microheterogene (pseudoomogene) unde separarea spațială a enzimei și a solvenților organici se realizează la dimensiuni moleculare.

Micele inverse

Micelele inverse se obțin prin dizolvarea surfactanților în solvenți organici nepolari (fig. 3) și sunt agregate aproape sferice cu diametrul de 15-20 Å, stratul exterior fiind alcătuit din lanțurile hidrofobice ale moleculelor de surfactant, pe când nucleul este compus din capetele polare ale acestor molecule (fig. 4) [28, 29].

O proprietate importantă a micelelor inverse o reprezintă capacitatea lor de a solubiliza cantități considerabile de apă (până la 70 molecule de apă/moleculă surfactant) și alți compuși polari. Apa solubilizată este localizată în nucleul micelei, formând o micropicătură separată de solventul organic prin stratul de molecule de surfactant. În funcție de cantitatea de apă adăugată, diametrul nucleului apos al micelei inverse hidratate este de 10-100 Å. Datorită concentrației mari de sarcini electrice ale surfactantului, apa micelară prezintă proprietăți semnificativ diferite de cele ale apei-solvent în ceea ce privește polaritatea, viscozitatea, aciditatea, nucleofilicitatea [30].

Principalul parametru, ce caracterizează micelele inverse, este gradul de hidratare, w_o, care este definit ca fiind raportul concentrațiilor molare ale apei și sufactantului. El determină cele mai multe dintre proprietățile structurale și fizice ale micelelor inverse, fiind chiar mai important decât cantitatea absolută de apă sau de surfactant.

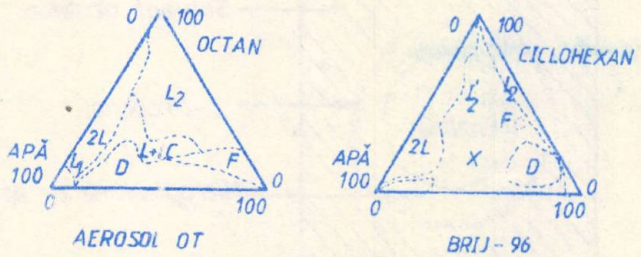


Fig. 3. Diagrama de faze a sistemelor de tipul apă/solvent organic/surfactant
L_1 - micele normale de surfactant;
L_2 - micele inverse de surfactant;
2L - emulsie solvent organic/apă;
D, F și I_2 - mezofază lichid-cristalină cu structură lamelară, hexagonală inversă și cubică inversă, respectiv
L+LC - sistem complex cu diferite structuri coexistând;
X - stare cu structură nedeterminată

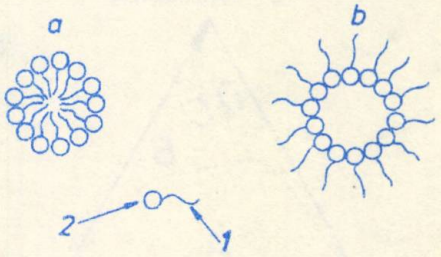


Fig. 4. Structura micelelor normale (*a*) și inverse (*b*): *1* - lanț hidrocarbonat; *2* - capete polare.

Din punct de vedere al biocatalizei, cea mai importantă proprietate a micelelor inverse este capacitatea lor de a entrapa molecule proteice, în particular enzime, în cavitatea internă hidratată ("water-pool"). Includerea enzimelor se realizează, de obicei, în mod spontan prin simpla agitare manuală fie a amestecului format din soluția apoasă a enzimei și din soluția surfactantului în solvent organic, fie prin dizolvarea pudrei de enzimă în micele prehidratate [31]. În cazuri foarte rare este necesară sonicarea soluției pentru a se solubiliza proteina. Indiferent de metoda de omogenizare, se obține o soluție optic transparentă de micele inverse ce au solubilizat enzime, conținutul în apă al unor astfel de sisteme variind între 1-5%.

Micelele inverse se caracterizează printr-o mare flexibilitate atât din punct de vedere al parametrilor micelari, cât și din punct de vedere al localizării enzimei. Astfel, moleculele de enzimă entrapate își pot alege micromediul optim de funcționare: moleculele hidrofilice sunt localizate în cavitatea apoasă, ele găsindu-se într-un mediu strict apos; moleculele enzimatice active la suprafață interacționează cu interfața formată din moleculele de surfactant; enzimele hidrofobice de membrană sunt incluse în membrana micelară constituită din moleculele de surfactant, venind în contact cu solventul organic [32].

Analogiile propuse între particulele lipidice din membranele biologice și micelele inverse sugerează faptul că micromediul din cavitatea internă a micelelor inverse asigură enzimelor entrapate o vecinătate mai apropiată de cea naturală decât soluțiile apoase. La fel ca și sistemele bifazice macroheterogene, micelele inverse sunt folosite ca medii pentru sinteze organice în care se eliberează apă și pentru conversia enzimatică a compușilor hidrofobici insolubili în apă: sinteza de peptide și conversia steroizilor, prestaglandinelor, gliceridelor etc.

Microemulsii fără surfactant

Problemele create de prezența surfactanților în cazul micelelor inverse, care îngreunează sau chiar împiedică separarea produsului și recuperarea enzimei, pot fi rezolvate prin folosirea microemulsiilor lipsite de surfactant [33]. Ele se formează în sisteme ternare alcătuite din hidrocarburi, 2-propanol sau *n*-propanol și apă, microemulsiile obținute fiind optic transparente și termodinamic stabile. Micropicăturile de apă, ce se formează, sunt dispersate în solventul hidrocarbonat, au simetrie sferică, diametrul de 50-300 Å și sunt stabilizate prin adsorbția moleculelor de 2-propanol pe suprafața lor.

Structura fazelor în diverse zone ale diagramei sistemului ternar hexan-propanol-apă poate fi descrisă de 4 zone, stabilirea granițelor domeniilor fiind determinată prin titrări conductometrice [34] (fig. 5):

- zona A corespunde macroemulsiilor instabile, netransparente și care în repaus se separă în două faze distincte;
- zona B corepunde microemulsiilor alcătuite din micropicături de apă dispersate în mediu cu conținut ridicat de hexan;
- zona D se caracterizează prin formarea soluțiilor ternare normale hexan-propanol ce nu conțin nici un tip de microstructură;
- zona C este intermediară între zonele B și D, agregatele de molecule de apă și 2-propanol, formate prin intermediul legăturilor de hidrogen, fiind dispersate în faza organică.

Activitatea catalitică este, probabil, menținută datorită faptului că enzimele sunt entrapate în picăturile de apă ale microemulsiei, ele fiind protejate de acțiunea denaturantă a solventului de un strat de apă cu grosimea de 5-7 Å [35] (fig. 6).

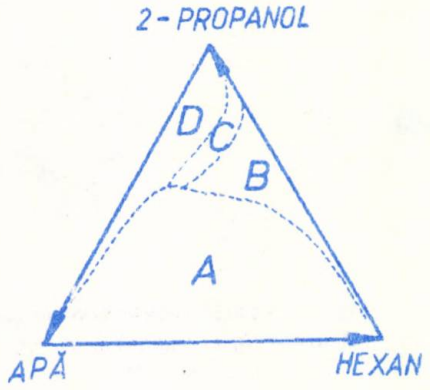


Fig. 5 Diagrama de faze a sistemului ternar hexan-2-propanol-apă

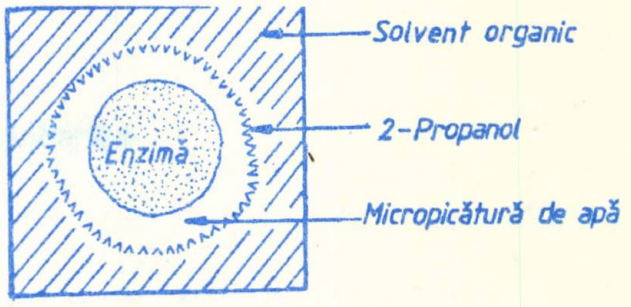


Fig. 6. Redarea schematică a structurii microemulsiei fără surfactant

În acest fel, microemulsiile sunt foarte asemănătoare sistemelor de micele inverse. S-a semnalat că diverse enzime, cum ar fi tripsina, α-chimotripsina, colesteroloxidaza, catalaza şi laccaza îşi păstrează activitatea catalitică şi stabilitatea prin dizolvare în astfel de medii.

Ideea de bază a metodei de recuperare a enzimelor din microemulsii constă în adăugarea unui exces de hexan la sistemul ternar, determinând deplasarea oricărui punct din domeniile B, C sau D ale diagramei de faze în domeniul A, care se caracterizează prin instabilitate. Astfel de amestecuri se separă uşor în două faze, apă şi hexan. Enzimele se regăsesc în faza apoasă, de unde pot fi recuperate şi refolosite.

Vezicule inverse

Veziculele inverse sunt structuri sferice închise, în care bistraturile inversate (cap-la-cap) de surfactant separă în mod bine definit fazele apolare interne şi externe. Ele se obţin prin dizolvarea unui surfactant neionic, cum ar fi tetra (etilenglicol) dodecil eter ($R_{12}EO_4$) în dodecan, când se obţine o soluţie izotropică, ce nu conţine nici o structură de cristal-lichid. Când se adaugă o cantitate mică de apă, acest sistem binar se transformă într-o fază lichidă cristalin-lamelară, în care spaţiile dintre bistraturile inverse depind de cantitatea de apă. Prin adăugarea de 1% (v/v) apă la o soluţie de 99% dodecan ce conţine 2,5% (v/v)$R_{12}EO_4$ se formează vezicule inverse optic transparente [36].

În acest sistem s-a studiat activitatea polifenoloxidazei de a cataliza *o*-hidroxilarea monofenolilor (activitate crezolică) şi de a oxida *o*-difenolii la chinonele corespunzătoare (activitate catecolazică).

Enzime modificate chimic

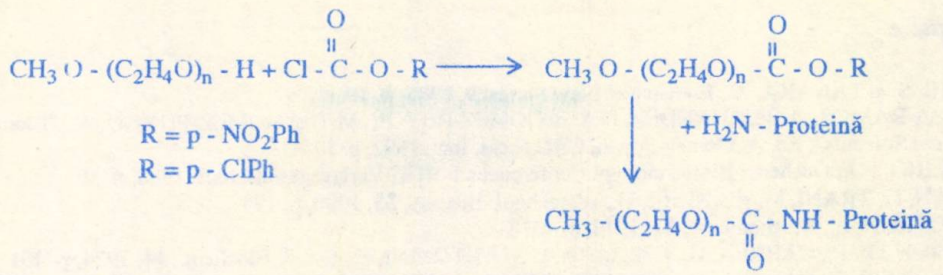
Separarea spaţială a enzimei şi a solventului organic la dimensiuni moleculare se poate realiza şi prin modificarea chimică a enzimelor. Cel mai ades, acestea sunt modificate chimic cu polietilenglicol (PEG) prin legarea covalentă a acestuia de resturile accesibile de lizină de la suprafaţa enzimelor, ceea ce are ca rezultat solubilizarea lor în solvenţi organici (exemplu: benzen, hidrocarburi clorurate) şi formarea de soluţii optic transparente.

Datorită puternicei hidratări a lanţurilor de PEG, ce asigură un strat apos în vecinătatea moleculei de enzimă, activitatea catalitică a enzimelor modificate este comparabilă cu cea a enzimelor nemodificate în soluţii apoase.

Modificarea chimică a proteazelor prezintă un interes deosebit deoarece ele nu realizează conversia unor substraturi cu masă moleculară mică, ci a substraturilor macromoleculare, ce sunt, cel mai adesea, insolubile în solvenţi organici. În aceste condiţii, cantitatea de apă din sistem trebuie să fie suficientă pentru a asigura mobilitatea moleculară şi eficienţa interacţiunii dintre cele două lanţuri polipeptidice, biocatalizatorul şi substratul macromolecular.

Chimotripsina modificată cu PEG poate fi obţinută după o prealabilă activare a monometoxipolietilen glicolului cu derivaţi ai fenilcloroformiatului, obţinându-se derivaţi reactivi PEG-fenil carbonat (schema2).

Modificarea a fost corelată cu activitatea enzimei atât în mediu apos, cât şi în mediu organic. Activitatea de aminoliză a substratului N-benzoil-L-tirozil-p-nitroanilidă în soluţie apoasă a fost de aproximativ 80% din cea a enzimei nemodificate, chiar şi la grade mari de modificare. Totodată, enzima modificată este solubilă în benzen şi dimetilformamidă şi catalizează transesterificarea N-acetil-L-tirozil-etilesterul (N-ATEE) cu 1-butanol, în ciclohexan [37].



Schema 2

Activitatea esterazică, în benzen, a tripsinei modificate cu PEG, în prezența benzoil-arginin etilesterului ca substrat, a indicat necesitatea prezenței unui nucleofil suplimentar, de tipul Phe-NH_2, ca o precondiție pentru realizarea catalizei. Capacitatea catalitică a enzimelor modificate cu PEG este influențată și de gradul de polimerizare a acestuia. Astfel, tripsina-PEG_{2000} și tripsina-PEG_{5000} prezintă activitate integrală, pe când tripsina-$PEG_{10.000}$ numai 60% din activitatea enzimei native [38].

Stabilitatea operațională în medii organice a preparatelor enzimatice modificate este remarcabilă. De exemplu, lipaza modificată cu PEG își menține 50% din activitatea inițială prin păstrare în benzen, la temperatura camerei, timp de 3 luni. Mai mult chiar acest preparat enzimatic este și termostabil, fiind folosit pentru catalizarea reacției de transesterificare dintre laurat de amil și alcool laurilic la temperaturi ridicate, activitatea maximă fiind înregistrată la 75 ^0C, comparativ cu 45 ^0C în cazul emulsiilor apoase.

Enzimele modificate și solubilizate în medii organice au fost folosite pentru realizarea proceselor enzimatice de importanță practică, cum ar fi transesterificarea și sinteza esterilor, amidelor, peptidelor. Pentru a separa produsul de biocatalizator se folosește hexanul sau o fracție ușoară rezultată din rafinarea petrolului, ceea ce are ca rezultat precipitarea enzimei datorită insolubilității PEG în acești solvenți. Înainte de o nouă întrebuințare precipitatul este redizolvat, fără pierderi considerabile în ceea ce privește activitatea enzimatică [39].

O altă modalitate de modificare chimică a enzimelor constă în folosirea unui reactiv ce conține o dublă legătură, după care preparatul biocatalitic este entrapat într-un sistem de micele inverse împreună cu un monomer (exemplu: acrilamida) și un inițiator de polimerizare. După realizarea polimerizării, se formează o nanoparticulă sferică de gel (nanogranulă), ce conține enzima modificată covalent. Modificarea chimică a enzimei nu influențează caracteristicile sistemului, ce își păstrează transparența optică și nici nu afectează în mod sever activitatea catalitică a acesteia, din contră, se îmbunătățește stabilitatea operațională a enzimei, la fel ca și în cazul imobilizării convenționale în blocuri de gel polimeric.

Concluzii

Sistemul de reacție alcătuit din două faze, permite distingerea a trei tipuri de configurație a fazei apoase [40]:

1. tipul discret-continuu, corespunzător sistemului în care biocatalizatorul este dizolvat în faza apoasă; în acest caz mediul apos sau cel organic formează o fază continuă (exemplu: sistemul macroheterogen lichid-lichid, respectiv variantele sistemului microheterogen de tipul micelelor inverse);
2. tipul discret-discontinuu, ce corespunde situației în care biocatalizatorul se află în stare insolubilă (exemplu: sistemul macroheterogen lichid-solid cu enzime imobilizate);
3. tipul non-discret, în care caz biocatalizatorul este insolubil, solventul organic alcătuiește faza continuă, iar cantitatea de apă, fiind extrem de mică, nu formează o fază distinctă (faza de tip non-discret); corespunde situației în care enzimele sunt suspendate în așa-numiții solvenți anhidri sau în fluide supercritice.

Sistemele bifazice apă-solvent organic de tip macro- și microheterogen permit realizarea unor conversii biocatalitice eficiente, ce lărgesc gama de abordări practice și în domeniul reactanților hidrofobici. Totodată, pot fi semnalate avantaje ale utilizării acestui sistem chiar și față de reacțiile ce pot decurge în medii apoase, cele mai multe fiind cele legate de îmbunătățirea stabilității operaționale și, în unele cazuri, a activității catalitice a enzimei.

Alegerea sistemului optim de reacție în cazul unei biocatalize în mediu neapos reprezintă un proces laborios deoarece numărul de variante de lucru este, practic, nelimitat. Realizarea în condiții performante a catalizei enzimatice în medii organice depinde de modul în care se îmbină avantajele asigurate de marea flexibilitate a sistemelor bifazice apă-solvent organic, ce permit adaptarea la diferitele condiții ale bioconversiei, cu posibilitatea de a rezolva problemele legate de complexitatea lor.

Bibliografie

1. FUKUI, S. și TANAKA, A., Endeavour, New Series, **9**, 1985, p. 10
2. GARZA-RAMOS, G., FERNANDEZ, D.A.,deGOMEZ-PUYOU, M.T. și GOMEZ-PUYOU, A., "Biomolecules in Organic Solvents", Ed. A. Gomez-Poyou, CRC Press, Inc., 1992, p. 114
3. HALLING, P.J., Dechema Biotechnology Conferences 1-VGH Verlagsgesellschaft, 1988, p. 35
4. ERGAN, F., TRANI, M. și ANDRE, G., Biotechnol. Bioeng., **35**, 1990, p. 195
5. GOLDSTEIN, L., Biochemistry, **11**, 1972, p. 4072
6. CREMONESI, P., CARREA, G., FERRARA, L. și ANTONINI, E., Eur. J. Biochem., **44**, 1974, p. 401
7. CREMONESI, P., CARREA, G., SPORTOLETTI, G. și ANTONINI, E., Arch. Biochem. Biophys., **159**, 1973, p. 7
8. CREMONESI, P., CARREA, G., FERRARA, L. și ANTONINI, E., Biotechnol. Bioeng., **17**, 1975, P. 1101
9. SCHOLTENS, B.J.R. și BIJSTERBOSCH, B.H., FEBS Lett., **62**, 1976, p. 233
10. LAANE, C., VERHAERT, R.M.D., BOEREN, S. și SCHAAFSMA, T.J., Al 14-lea Congres Internațional de Biochimie, Praga, **2**, 1988, p. 34
11. ARSENE, M.L. și NICULESCU, S., Rev. Chim., **44**, nr. 7, 1993, p. 618
12. RESLOW, M., ADLERCREUTZ, P. și MATTIASON, B., Eur. J. Biochem., **172**, 1988, p. 573
13. ADLERCREUTZ, P., Eur. J. Biochem., **199**, 1991, p. 609
14. HALLING, P.J., Biotechnol. Tech., **6**, 1992, p. 271
15. DORDICK, J.S., Enz. Microb. Technol., **11**, 1989, p. 194
16. DASTOLI, F.R. și PRICE, S., Arch. Biochem. Biophys., **122**, 1967, p. 289
17. KLIBANOV, A.M., Trends Bioch. Sci., **14**, 1989, p. 141
18. ARSENE, M.L. și NICULESCU, S., Rev. Chim.(București), **45**, nr. 11, 1994, p.941
19. KLIBANOV, A.M., Pharm. Technol., **3**, 1987, p. 32
20. KHMELNITSKY, YU.L., Al 14-lea Congres Internațional de Biochimie, Praga, **2**, 1988, p. 33
21. FABER, K., J. Mol. Catalysis, **65**, 1991, p. 49
22. KLIBANOV, A.M., Al 14-lea Congres Internațional de Biochimie, Praga, **3**, 1988, p. 14
23. KAZANDJIAN, R.Z. și KLIBANOV, A.M., J. Am. Chem. Soc., **107**, 1985, p. 5448
24. YAMANE, T., ICHIRYU, T., NAGATA, M., UENO, A. și SHIMIZU, S., Biotechnol. Bioeng., **36**, 1990, p. 1063
25. MARTY, A., CHULALAKSANANUKUL, W., CONDORET, J.S., WILLEMOT, R.M. și DURAND, G., Biotechnol. Lett., **12**, 1990, p. 11
26. NAKAMURA, K., CHI, Y.M. și YAMADA, Y., Chem. Eng. Commun., **45**, 1986, p. 207
27. PASTA, P., MAZZOLA, G., CARREA, G. și RIVA, S., Biotechnol. Lett., **2**, 1989, p. 643
28. KLYACHKO, N.L., LEVASHOV, A.V., PSHEZHETSKY, A.V., BOGDANOVA, N.G., BEREZIN, I.V. și MARTINEK, K., Eur. J. Biochem., **161**, 1986, p. 149
29. LUISI, P.L. și STEINMANN-HOFMANN, B., "Immobilized Enzymes/Cells in Organic Synthesis", Acad. Press., 1987, p. 188
30. LUISI, P.L. și LAANE, C., TIBTECH, iunie, 1986, p. 163
31. MARTINEK, K., BEREZIN, I.V., KHMELNITSKY, Yu, L., KLYACHKO, N.L. și LEVASHOV, A.V., Cell. Czech. Chem. Commun., **52**, 1987, p. 2589
32. DOUZOU, P., KEH, E. și BALNY, C., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **76**, 1979, p.68
33. KHMELNITSKY, Yu.L., ZHARINOVA, I.N., BEREZIN, I.V., LEVASHOV, A.V. și MARTINEK, K., Ann. N.Y.Acad.Sci., **501**, 1987, p. 161
34. KHMELNITSKY, Yu.L., GLADILIN, A.K., NEVEROVA, I.N., LEVASHOV, A.V. și MARTINEK, K., Bioorg. Himiia, **15**, 1989, p. 1611
35. KHMELNITSKY, Yu.L., VAN HOEK, A., VEEGER, C. și VISSER, A.J.W.G., J.Phys.Chem., **93**, 1989, p. 872
36. SANCHEZ-FERRER, A. și GARCIA-CARMONA, F., Biochem. J., **285**, 1992, p. 373
37. PINA, C., CLARK, D. și BLANCH, H., Biotechnol. Tech., **3**, 1989, p. 338
38. GAERTNER, H.F. și PUIGSERVER, A.J., Biotechnol. Bioeng., **36**, 1990, p. 601
39. KHMELNITSKY, Yu. L., LEVASHOV, A.V., KLYACHKO, N.L. și MARTINEK, K., Enz.Microb.Technol., **10**, 1988, p. 710
40. BRINK, L.E.S., TRAMPER, J., LUYBEN, K.Ch.A.M. și VAN 'T RIET, K., Enz.Microb.Technol., **10**, 1988, p. 736

Intrat în redacție: 23.IX.1994

DIANA OANA
CARMEN BOERIU

Studiul hidrolizei enzimatice enantioselective a N-acetil-D,L-fenilalaninei, catalizată de aminoacilaza din aspergillus oryzae imobilizată

C.Z.: 542. 938 : 577. 15

The stereoselective hydrolysis reaction of N-acetyl-D,L-phenylalanine, catalysed by aminoacylase (A-Oryzae) immobilized by ion-bonds on R-50 DEAE-Filtradex, was studied. The temperature and pH-influence upon the reaction - rate was observed, thus determining these parameters optimum values. The reaction kineties was also studied, establishing the K_m Michaelis constant, as well as the maximum reaction rate (V. max).

Acilamino acid amidohidrolaza sau pe scurt aminoacilaza, codificată EC 3.5.1.14 este o enzimă cu largă răspândire în natură, ce poate fi izolată din țesuturi ale organelor mamiferelor (de exemplu din rinichi de porc) sau din medii de cultură inoculate cu diferite microorganisme (de exemplu Aspergillus Oryzae). Ambele tipuri de aminoacilază sunt de fapt metalo-proteine conținând ioni de zinc și sunt activate de prezența ionilor Co^{2+}, când s-ar părea că are loc o substituire a zincului cu cobalt, enzimele cu cobalt prezentând o activitate mai ridicată în reacțiile pe care le catalizează decât cele cu zinc.

Aminoacilaza, indiferent de proveniența ei, este folosită în procese industriale pentru separarea racemicelor de aminoacizi N-acetilați sau N-cloroacetilați, deoarece provoacă doar hidroliza N-acetil-L-aminoacidului la L-aminoacid. Efectuarea unor studii comparative cu cele două tipuri de enzimă au permis evidențierea faptului că acilaza din Aspergillus prezintă o afinitate mult mai pronunțată pentru acetilfenilalanină și acetiltriptofan decât acilaza din rinichi de porc, în schimb nu prezintă activitate peptidazică [1].

Lucrarea de față prezintă un studiu asupra hidrolizei N-acetil-D,L-fenilalaninei cu aminoacilază din Aspergillus Oryzae, care are drept scop stabilirea condițiilor optime de efectuare a reacției menționate.

Partea experimentală

Materiale folosite: fosfat monosodic p.a.; fosfat disodic p.a. de la firma "Reactivul" București. N-acetil-D,L-fenilalanina este de puritate 99% și s-a sintetizat conform procedeului descris în [2]. DEAE-Filtradex R-50 este un suport insolubil folosit pentru imobilizarea enzimei, este similar DEAE-Sephadexului și provine de la Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni, Iași.

Aminoacilaza a fost obținută din culturi de Aspergillus Oryzae în laboratorul de cataliză enzimatică IECB Timișoara [3] și s-a imobilizat pe DEAE Filtradex R-50 prin legare ionică. Imobilizarea enzimei s-a efectuat după un procedeu bine cunoscut descris în literatură [4].

Determinarea activității aminoacilazei imobilizate

Activitatea aminoacilazei imobilizate pe DEAE-Filtradex a fost determinată astfel: s-au incubat 10 ml N-acetil-D,L-fenilalanină 0,1 M de *p*H = 7,0 conținând 1,5 mM $CoCl_2$, 10 ml tampon fosfat 0,1 M de *p*H 7,0 și 10 ml aminoacilază imobilizată măsurată sub tampon fosfat 0,1 M de *p*H 7,0 la 37 ^{0}C, sub agitare timp de 30 min.

Chim. DIANA OANA, Universitatea Tehnică Timișoara. Facultatea de Chimie Industrială,
dr. ing. CARMEN BOERIU, Universitatea Timișoara. Facultatea de Chimie, Biologie și Geografie

S-a prelevat o probă de 0,5-1 ml, s-a filtrat rapid şi s-a determinat concentraţia L-fenilalaninei formate prin metoda colorimetrică cu ninhidrină [4, 5]. Activitatea enzimei imobilizate se exprimă în µmoli L-fenilalanină eliberată într-un minut de 1 ml enzimă imobilizată şi a fost de 0,96 µ/ml.

Determinarea temperaturii optime de reacţie

Într-un reactor termostatat s-au introdus: 15 ml enzimă imobilizată, 5 ml tampon fosfat 0,1 M, *p*H 7,5 şi 10 ml soluţie N-acetil-D,L-fenilalanină de concentraţie 0,2 M şi de *p*H 7,5 ce conţine 0,5 mM $CoCl_2$. Masa de reacţie s-a menţinut sub agitare 30 min. S-au luat probe din timp în timp (2, 5, 7, 10, 15, 20 min) şi s-a determinat concentraţia L-fenilalaninei formate în reacţie, în modul descris de autori. Corelând concentraţia L-fenilalaninei cu timpul se obţine viteza iniţială a reacţiei de hidroliză (b în relaţia $y = a + bx$) exprimată în moli/l min. Experimentele s-au efectuat pentru diferite temperaturi cuprinse în domeniul 30-70 ^{0}C.

Determinarea pH optim de reacţie

În reactorul termostatat la 37 ^{0}C s-au introdus 3 ml enzimă imobilizată, 17 ml tampon fosfat 0,1 M, *p*H 7,0, 60 µ l soluţie $CoCl_2$ (1,47 g $CoCl_2$. $6H_2O$ dizolvată în 25 ml apă distilată) şi 10 ml soluţie N-acetil-D,L-fenilalanină 0,03 M, preparată în acelaşi tampon. Masa de reacţie s-a menţinut sub agitare timp de 30 min, după care s-au prelevat probe la 3, 6, 9, 15, 20 ,25, 30 min. S-a determinat concentraţia L-fenilalaninei formate după metoda menţionată. S-a determinat viteza iniţială de reacţie la diferite *p*H între 5 şi 9.

Măsurători cinetice

În reactorul termostatat la 37 ^{0}C s-au introdus 3 ml enzimă imobilizată, 17 ml tampon fosfat 0,1 M, *p*H = 8,0, 60 µl soluţie $CoCl_2$ (1,47 g $CoCl_2$. $6H_2O$ dizolvată în 25 ml apă) şi 10 ml soluţie N-acetil-D,L-fenilalanină în tampon fosfat 0,1 M de *p*H 8,0 a cărei concentraţie în substrat a fost cuprinsă între 3 şi 11 mM. Amestecul de reacţie s-a menţinut sub agitare 30 min , după care s-au prelevat probe din timp în timp, determinându-se L-fenilalanina în modul descris mai sus. Se determină viteza iniţială de reacţie pentru fiecare concentraţie a substratului, iar din reprezentarea Lineweaver-Burk se calculează valorile parametrilor cinetici V_{max} şi K_m.

Rezultate şi discuţii

Desfăşurarea în condiţii optime a unei reacţii enzimatice depinde foarte mult de condiţiile de reacţie alese: temperatură, *p*H de reacţie, cât şi de concentraţia substratului şi a enzimei.

Aminoacilaza este o enzimă suficient de stabilă termic şi din această cauză experimentele efectuate de autori au acoperit un domeniu mai larg de temperaturi 40-80 ^{0}C. În general în cazul unei reacţii enzimatice creşterea temperaturii aduce cu sine o creştere a activităţii enzimei. Menţinerea îndelungată a unei enzime la temperaturi, ce depăşesc 40 ^{0}C, poate determina însă şi o parţială inactivare a proteinei, motiv pentru care s-au luat în calcul rezultatele înregistrate în primele 20 min ale reacţiei.

Pentru a urmări influenţa temperaturii asupra reacţiei de hidroliză enzimatică a N-acetil-D,L-fenialaninei catalizată de aminoacilaza imobilizată prin legare ionică pe DEAE-Filtradex R-50, experimentele s-au efectuat conform metodologiei descrise pe un domeniu larg de temperatură. Evaluarea cantitativă a desfăşurării reacţiei s-a realizat prin determinarea L-fenilalaninei eliberate în mediul de reacţie în timp şi calcularea vitezei iniţiale de reacţie. Reprezentând grafic vitezele iniţiale de reacţie în funcţie de temperatură se obţine o curbă cu alură crescătoare (fig. 1). Din grafic se observă că în domeniul de temperatură 60-70 ^{0}C viteza de reacţie este aproape constantă, fapt ce poate indica o inactivare parţială a enzimei la temperaturi ce depăşesc 60 ^{0}C. Un comportament similar al enzimei a fost observat şi în cazul hidrolizei enzimatice a altor aminoacizi acetilaţi [3].

Experimentele efectuate pentru determinarea *p*H optim de reacţie şi a parametrilor cinetici ai reacţiei au fost efectuate la o temperatură de 37 ^{0}C, temperatură la care activitatea şi stabilitatea enzimei sunt importante.

Fiecare enzimă este activă într-un domeniu mai îngust sau mai larg de *p*H. Se ştie însă că modificarea *p*H în cazul unei reacţii enzimatice poate provoca mai multe fenomene, printre care: o denaturare ireversibilă a enzimei în cazul unor *p*H extreme, o disociere a coenzimelor sau a grupărilor prostetice, modificări în ionizarea sau disocierea substratului sau modificări în ionizarea unor grupări ale enzimei. Din această cauză pentru fiecare enzimă (în funcţie de proveniența ei) există un *p*H optim la care activitatea enzimatică înregistrează o valoare maximă.

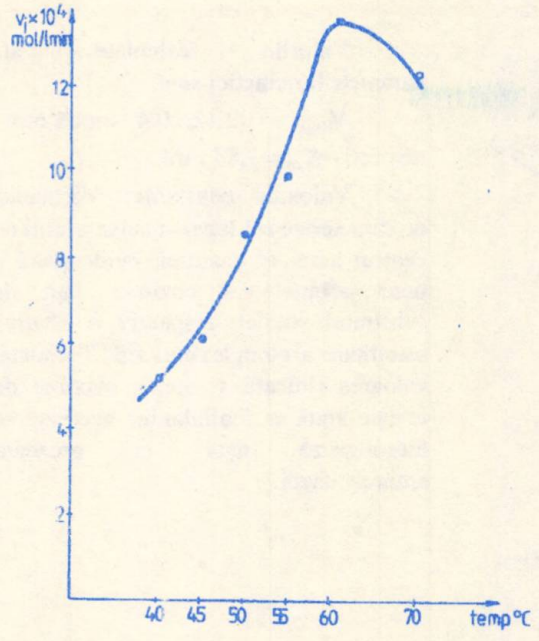


Fig. 1

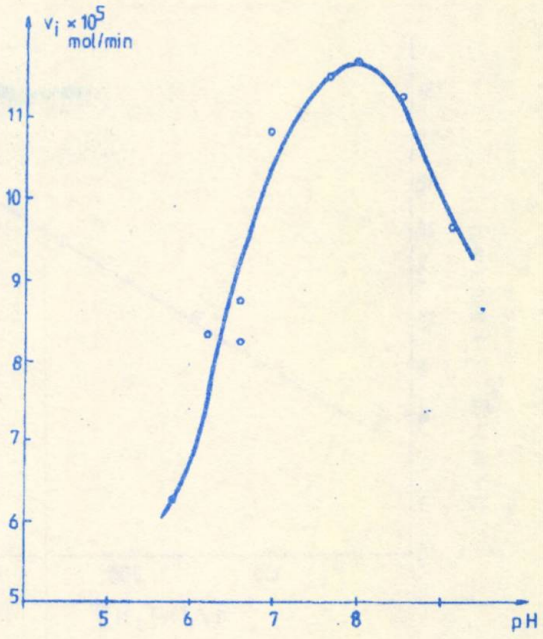


Fig. 2

În vederea determinării *p*H optim al reacției de hidroliză enzimatică a N-acetil-D,L-fenilalaninei s-a studiat reacția enzimatică în domeniul de *p*H 5,8-9,1. Din variația concentrației L-fenilalaninei formate în reacție în timp s-au calculat vitezele inițiale de reacție. Reprezentând grafic viteza inițială a reacției în funcție de *p*H s-a obținut curba din figura 2. Din grafic se observă că *p*H optim pentru efectuarea hidrolizei enzimatice este cuprins între 7,5 și 8, domeniu în care viteza inițială de reacție atinge valori maxime.

Reacția de hidroliză cu aminoacilază a N-acetil-D,L-fenilalaninei poate fi privită ca o reacție în două etape, în prima etapă având loc formarea complexului enzimă-substrat ES, care apoi se descompune eliberând enzima și produșii de reacție:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

Pentru o astfel de reacție, viteza inițială este dată de relația stabilită de Michaelis și Menten:

$$v_i = \frac{V_{max} S}{K_m + S} \qquad (1)$$

unde:

S reprezintă concentrația inițială a N-acetil-D,L-fenilalaninei, $V_{max} = k_2 E_0$;

k_2 - constanta de viteză pentru scindarea complexului ES;

E_0 - concentrația inițială a enzimei;

K_m - constanta Michaelis.

Ecuația (1) devine prin linearizare:

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}} \cdot \frac{1}{S} \qquad (2)$$

Relația (2) permite calcularea parametrilor cinetici K_m și V_{max}.

În acest sens au fost efectuate o serie de experimente în care concentrația substratului (N-acetil-D,L-fenilalaninei) a variat între 3 și 11 mM. În toate determinările s-a utilizat aminoacilaza imobilizată pe DEAE-Filtradex R-50 cu o activitate de 0,96 U/ml, *p*H s-a menținut la valoarea optimă 8,0 iar temperatura de reacție a fost 37 ^{0}C. Din variația concentrației L-fenilalaninei formate în timp s-au determinat vitezele inițiale de reacție. Reprezentând grafic $1/v_i$ în funcție de $1/S$ (fig. 3) se obține o dependență liniară caracterizată de ecuația: $y = 4717{,}72 + 36{,}95x$ ($r = 0{,}998$).

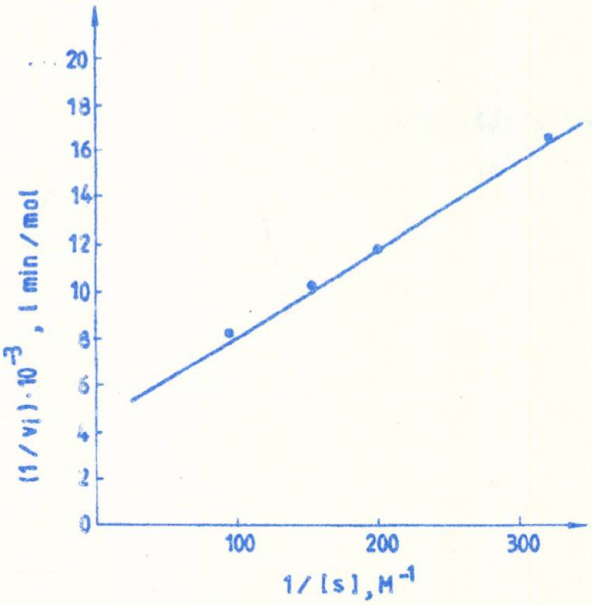


Fig. 3

Valorile calculate ale parametrilor cinetici sunt:

V_{max} = 2,12.10^{-4} mol/l.min, respectiv K_m = 7,83 mM.

Valoarea constantei Michaelis, ce caracterizează legarea substratului de centrul activ al enzimei, evidențiază o bună afinitate a enzimei față de substratul studiat, respectiv o relativă stabilitate a complexului ES. Totodată, valoarea ridicată a vitezei maxime de reacție arată că fenilalanina acetilată se hidrolizează ușor în prezența aminoacilazei.

Concluzii

Aminoacilaza imobilizată pe DEAE-Filtradex R-50 catalizează reacția de hidroliză enantioselectivă a N-acetil-D,L-fenilalaninei, ducând la obținerea L-fenilalaninei de înaltă puritate. Complexul enzimatic insolubil prezintă o bună asociere cu substratul și viteze ridicate de transformare a intermediarului de reacție enzimă-substrat în produse. Condițiile optime de reacție determinate experimental sunt: *p*H 7,5 - 8, temperaturi situate în domeniul 40 - 50 ^{0}C. Reacția studiată poate fi utilizată la obținerea izomerului L optic pur al fenilalaninei.

Bibliografie

1. GENTZEN, J., LÖFFLER,H.G. și SCHNEIDER, Fr., Z. Naturforsch., 35 C, 1980, p. 544
2. OANA, D. și BOERIU, C., Brevet RO 106737, B 1, 1993
3. BACALOGLU, R., MUSCA, G., POP, Gr., BLASKO, A., BOERIU, C., STOI, A. și EISLER, S., Rev. Roum. Biochim., **22**, nr. 2, 1985, p. 91
4. CHIBATA, I., TOSA, T., SATO, T. și MORI, T., Methods in Enzymology, Ed. by K. Mosbach, Academic Press, New York, 1976, **44**, p. 746
5. COLOWIKZ, S.P. și KAPLAN N.O., Methods in Enzymology, III, Acad. Press, New York, 1957, p. 468

Intrat în redacție: 11.XI.1991

TUDOR ROŞU
DUMITRU NEGOIU

Energia de activare, conductibilitatea ionică şi electronică, criterii de apreciere a mobilităţii ionilor metalelor în fazele de tranziţie termocromică pentru unele combinaţii anorganice

C Z.: 546 : 541. 133

In order to characterize the M_x Hg I_4 (M^{n+} = Ag^7, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}) inorganic combinations having thermochromic and semiconductive properties, the activating energy of both low - and high temperature phases, as well as the electric conductivity components, were determined.
From the data thus got it was found out that the d^{10}(Ag^+, Cu^+, Cd^{2+}) metallic ions mobility is higher than that of the $d^{10}s^2$ (Tl^+, Pb^{2+}) metallic ions.

Influenţa temperaturii asupra conductibilităţii electrice a substanţelor, în general, se poate manifesta prin faptul că o modificare a temperaturii determină o lăţire sau îngustare a benzii interzise ca urmare a creşterii sau scăderii amplitudinii oscilaţiilor termice ale reţelei cristaline şi variaţiei distanţelor interatomice.

Prin urmare mărimea benzii interzise, care reprezintă aşa-numita energie de activare, E_a [1], poate da informaţii referitoare la valoarea conductibilităţii electrice, care este funcţie de numărul purtătorilor de sarcină.

La o anumită temperatură conductibilitatea electrică este cu atât mai mare cu cât lărgimea benzii interzise, E_a, este mai mică. Conform acestei relaţii conductibilitatea electrică creşte rapid cu creşterea temperaturii, T, după o lege exponenţială, deoarece concentraţia purtătorilor de sarcini creşte exponenţial cu temperatura.

Weil R. şi Lawson A.W. [2] au demonstrat că valorile componentelor conductibilităţii electrice totale - conductibilitatea electronică şi ionică - sunt funcţie de numărul total al electronilor, respectiv ionilor care participă la conducţie. Prin urmare corelând aceste date se pot obţine unele informaţii referitoare la capacitatea purtătorilor de sarcini de a participa la fenomenul de conducţie electrică.

Partea experimentală

- Valorile conductibilităţii electrice, pentru combinaţiile anorganice M_xHgI_4 (M^{n+} = Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}) situează astfel de substanţe în domeniul semiconductorilor. Astfel, în lucrarea [3] s-a prezentat tehnica determinării conductibilităţii electrice în funcţie de temperatură prin măsurarea rezistenţei electrice.

Cunoscând valorile conductibilităţii electrice în funcţie de temperatură [3] s-au calculat energiile de activare pentru combinaţiile M_xHgI_4 specifice zonelor de temperatură joasă, respectiv zonelor de temperatură ridicată, utilizând expresia (1):

$$E_a = -3,97 \times 10^{-4} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{\sigma_1}{\sigma_2}; eV \qquad (1)$$

Aceste zone, pentru care conductibilitatea creşte linear cu temperatura, s-au prezentat mai clar în figurile 1-5, iar valorile energiilor de activare sunt redate în tabelul 1.

Conf. dr. chim. TUDOR ROŞU, prof. dr. doc. DUMITRU NEGOIU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Tabelul 1

ENERGIILE DE ACTIVARE ALE COMBINAȚIILOR M_XHgI_4 - STUDIATE, COMPARATE CU DATELE DIN LITERATURĂ

Combinația	E_a, eV faza de temperatură scăzută	E_a, eV faza de temperatură ridicată	Referință bibliografică
Ag_2HgI_4	0,74	0,33	6
	-	0,34	12
	0,70	0,43	13
	0,64		14
	0,61	0,31	*a*
Cu_2HgI_4	0,28	0,11	6
	0,39	0,58	13
	0,76	0,46	15
	0,68	0,32	*a*
Tl_2HgI_4	1,76	0,75	*a*
$PbHgI_4$	2,47	1,13	*a*
$CdHgI_4$	1,96	0,76	*a*

a = această lucrare

Tabelul 2

CONDUCTIBILITĂȚILE ELECTRONICE ȘI IONICE ALE COMBINAȚIILOR $MxHgI_4$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)

Combinația	$r_{M^{n+}}$, Å	Pentru faza de temperatură scăzută		Pentru faza de temperatură ridicată	
		electronică	ionică	electronică	ionică
Ag_2HgI_4	1,26	$3,6x10^{-6}$	$3,0x10^{-6}$	$4,4x10^{-4}$	$1,9x10^{-2}$
Cu_2HgI_4	0,96	$4,3x10^{-7}$	$4,0x10^{-7}$	$1,2x10^{-6}$	$2,4x10^{-4}$
Tl_2HgI_4	1,40	10^{-8}	10^{-3}	$1,1x10^{-7}$	$4,1x10^{-5}$
$PbHgI_4$	1,20	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	$4,8x10^{-6}$
$CdHgI_4$	0,97	$2,8x10^{-7}$	$2,2x10^{-7}$	$3,5x10^{-6}$	$1,3x10^{-4}$

- Pentru determinarea componentelor conductibilității electrice s-a procedat în conformitate cu tehnica descrisă de Weil R. și Lawson A.W. [2].

Folosind instalația, a cărei schemă generală s-a prezentat în lucrarea [3], s-a măsurat rezistența fiecărei probe, pastilată la o presiune de 20 MPa, folosind pe rând electrodul de platină drept anod și apoi s-a inversat proba folosind același electrod drept catod.

Dacă se presupune că electrodul de platină utilizat drept anod blochează transportul electric prin ionul metalic de Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, respectiv Cd^{2+}, atunci acest electrod de platină determină componenta electronică a conductibilității electrice.În cazul în care electrodul de platină este folosit drept catod, atunci se determină conductibilitatea totală [2].

Modul de prindere a electrodului de probele pastilate s-a descris în lucrarea [3].

Valorile componentelor conductibilității electrice sunt redate în tabelul 2.

Rezultate și discuții

În lucrarea [3] s-a constatat faptul că cele trei combinații: Ag_2HgI_4, Cu_2HgI_4, Tl_2HgI_4, prezintă trei zone diferite ale conductibilității electrice în funcție de temperatură. Astfel, pentru zonele de temperatură joasă, pentru care conductibilitatea electrică crește linear cu creșterea temperaturii, precum și pentru zonele de temperatură ridicată (după zonele de tranziție termocromică) pentru care există aceeași creștere lineară cu creșterea temperaturii s-au calculat energiile de activare respective, folosind relația (1).

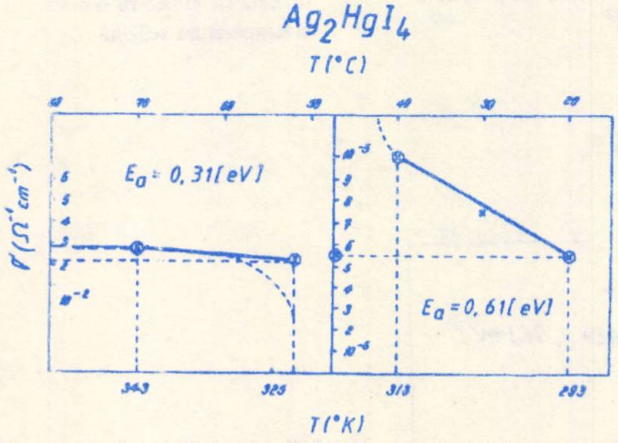


Fig. 1. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației Ag_2HgI_4, în funcție de temperatură, pentru faza de temperatură ridicată (*a*) și pentru faza de temperatură scăzută (*b*)

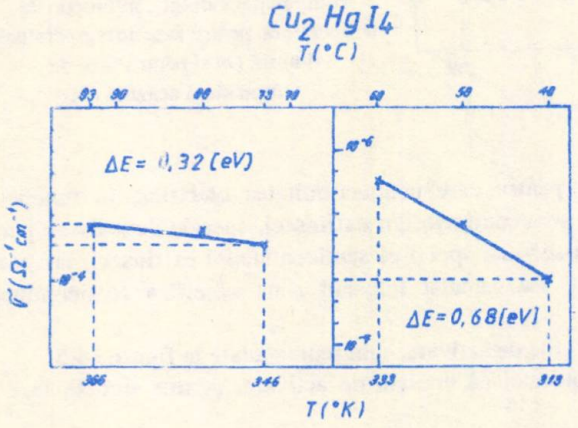


Fig. 2. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației Cu_2HgI_4, în funcție de temperatură, pentru faza de temperatură ridicată (*a*) și pentru faza de temperatură scăzută (*b*)

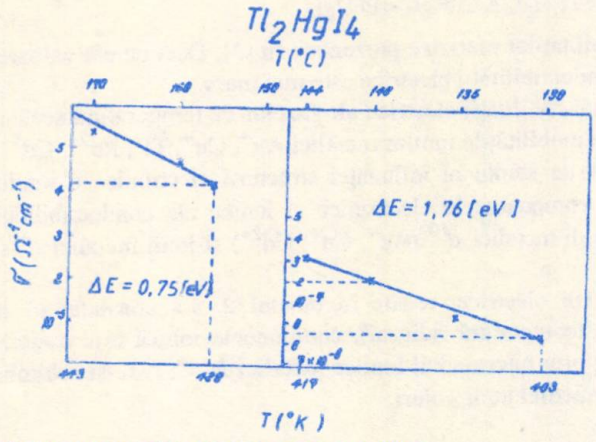


Fig. 3. Conductibilitatea electrică,σ, a combinației Tl_2HgI_4, în funcție de temperatură, pentru faza de temperatură ridicată (*a*) și pentru faza de temperatură scăzută (*b*)

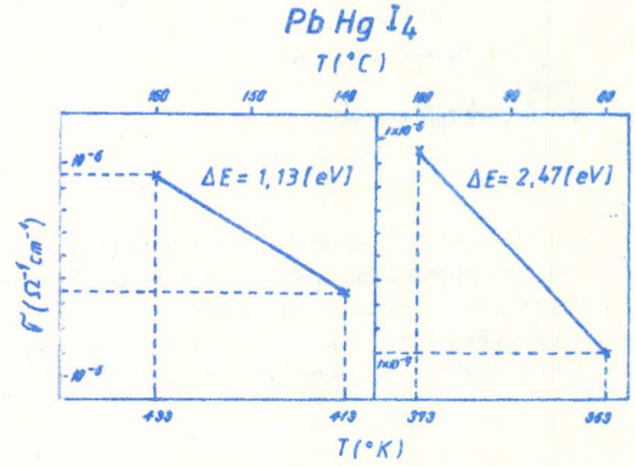


Fig. 4. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației $PbHgI_4$, în funcție de temperatură, pentru faza de temperatură ridicată (*a*) și pentru faza de temperatură scăzută (*b*)

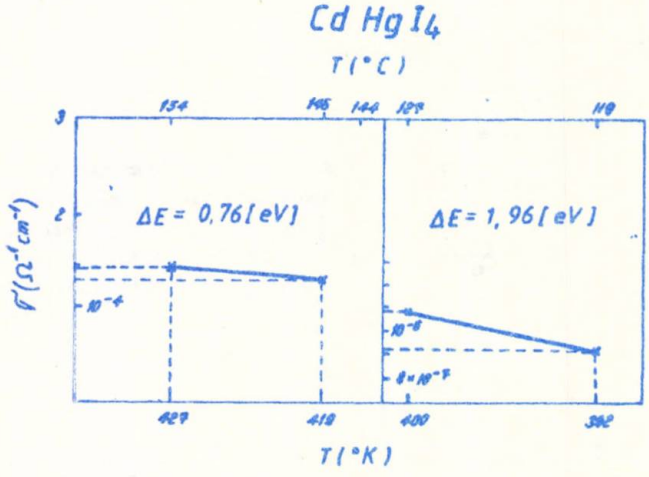


Fig. 5. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației $CdHgI_4$, în funcție de temperatură, pentru faza de temperatură ridicată (*a*) și pentru faza de temperatură scăzută (*b*)

În cazul combinațiilor $PbHgI_4$, $CdHgI_4$ pentru care conductibilitatea electrică, în funcție de temperatură, prezintă o formă asemănătoare cu a semiconductorilor extrinseci, energia de activare pentru faza de temperatură joasă s-a calculat utilizându-se zona specifică semiconducției extrinseci, iar pentru zona de temperatură înaltă, energia de activare s-a calculat folosind zona specifică semiconducției intrinseci.

Aceste zone, pentru care s-au calculat energiile de activare, sunt reprezentate în figurile 4,5.

Din datele prezentate în tabelul 1 s-a constatat că energia de activare, pentru ambele faze de temperatură, crește în următoarea ordine:

$$Ag_2HgI_4 < Cu_2HgI_4 < Tl_2HgI_4 \leq CdHgI_4 < PbHgI_4$$

ceea ce este în concordanță cu valorile conductibilităților electrice prezentate în [3]. Deci cu cât valoarea energiei de activare este mai mică, și valoarea conductibilității electrice este mai mare.

Energiile de activare și componentele conductibilității electrice ale fazelor de temperatură scăzută și temperatură ridicată dau informații cu privire la mobilitățile ionilor metalici Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}.

Pentru a susține această idee s-a efectuat un studiu al influenței structurii electronice a ionilor respectivi asupra mobilității lor, comparându-se componentele electronice și ionice ale conductibilității electrice pentru combinațiile M_xHgI_4 ce conțin ionii metalici d^{10} (Ag^+, Cu^+, Cd^{2+}) și ionii metalici $d^{10}s^2$ (Tl^+, Pb^{2+}).

Din valorile componentelor conductibilității electrice, redate în tabelul 2, s-a constatat că la temperaturile de tranziție termocromică (faza de temperatură ridicată), componenta ionică este majoră, deci fenomenul de transport electric se realizează prin intermediul ionilor metalici M^{n+}, care-și schimbă poziția în cadrul subrețelei cristaline sau prin intermediul unor goluri.

Tabelul 3

ENERGIILE DE ACTIVARE ALE COMBINAȚIILOR M_xHgI_4, NECESARE TRANZIȚIILOR ELECTRONICE ȘI PENTRU FAZELE DE TEMPERATURĂ SCĂZUTĂ

Combinația	Tranziția electronică, eV		E_a, eV
	400 nm	470-550 nm	faza de temperatură scăzută
Tl_2HgI_4	2,97	-	1,76
$PbHgI_4$	3,099	2,25-2,47	2,47
Ag_2HgI_4	3,099	2,60	0,61
Cu_2HgI_4	3,099	2,25	0,68
$CdHgI_4$	-	2,21-2,63	1,96

Aceste afirmații sunt în concordanță cu rezultatele obținute de Ketelaar J.A.A. [4], Hoshino S. [5], Browall K.W. [6] și Lal H.B. [1], care au determinat structura cristalină a fazelor de temperatură ridicată pentru compușii Ag_2HgI_4 și Cu_2HgI_4. Astfel, în faza de temperatură ridicată se păstrează același aranjament al ionilor de iod ca și în faza de temperatură joasă, iar principala modificare structurală rămâne "dezordinea" cationilor față de pozițiile tetraedrice.

Prin urmare comparând valorile energiilor de activare și componentele ionice ale conductibilității electrice se poate stabili o ordine a mobilității ionilor metalici M^{n+} din combinațiile M_xHgI_4, astfel:

$$Ag^+ > Cu^+ > Cd^{2+} > Tl^+ > Pb^{2+}$$

Această ordonare a mobilității ionilor metalici este în concordanță și cu studiile efectuate de Ammlung R.L. și colaboratorii [7] care au dovedit că ionii d^{10} (Cu^+, Ag^+) au o mobilitate mai mare decât ionii $d^{10}s^2$ (In^+, Tl^+) în clasele de substanțe M_2ZnBr_4 și M_2CdBr_4, unde $M^+ = In^+$, Tl^+.

De asemenea, în anul 1977, Sleight A.W. și colaboratorii [8] au arătat importanța polarizabilității cationilor metalelor grele în fenomenele de transport prin cristale, concluzionând că ionul Tl^+ este puternic polarizabil și mult mai mobil decât ionii metalelor alcaline.

Kleppmann W.G. și colaboratorii [9] susțin, cu argumente, faptul că, polarizabilitatea de quadrupol (de simetrie ridicată) are rolul primordial în fenomenele de transport pentru ionii de argint (d^{10}) în comparație cu polarizabilitatea dipolară (de simetrie joasă) specifică ionilor de thaliu ($d^{10}s^2$), deși până în prezent rolul polarizabilității în transportul ionilor prin cristale nu a fost amănunțit cercetat.

Prin urmare ordinea mobilității ionilor d^{10} (Ag^+, Cu^+, Cd^{2+}) și $d^{10}s^2$ (Tl^+, Pb^{2+}) stabilită în funcție de valorile energiilor de activare și componentelor conductibilității electrice este în concordanță cu datele prezentate în literatură. Deci energia de activare și componentele conductibilității electrice pot constitui criterii de apreciere a mobilității ionilor metalici în fazele de tranziție termocromică pentru combinațiile anorganice de tipul M_xHgI_4.

Energia de activare are un rol important în aprecierea și caracterizarea diverselor fenomene care se petrec la nivel molecular.

Astfel, în lucrarea [3] s-au făcut aprecieri asupra transferului de sarcină în funcție de frecvențele benzilor de absorbție. Benzile de la 25 000 cm^{-1} s-au atribuit transferului electronului de pe orbitala π_L pe orbitala t_2 $(\sigma^*)_M$, iar benzile de la 18 000-21 000 cm^{-1} s-au atribuit transferului de pe orbitala π_L pe orbitala $(\pi^*)_M$. Făcând comparație între energiile de activare pentru faza de temperatură scăzută a combinațiilor M_xHgI_4 și energia necesară transferului electronilor de pe orbitalele ligandului pe orbitalele ionului metalic, se poate aprecia că valoarea componentei electronice a conductibilității electrice este determinată, în general, de participarea electronilor de conducție ai ionului metalic M^{n+} (tabelul 3).

Excepție de la această regulă, face compusul $PbHgI_4$ pentru care valorile celor două energii de activare sunt identice, ceea ce înseamnă că valoarea componentei electronice poate fi determinată de transferul electronului de la ligand (I^-)la ionul metalic central (Hg^{2+}). Această afirmație este în acord cu ordinea mobilității ionilor metalici, M^{n+}, și cu gradul de deformare al acestora stabilit în lucrările [9-11].

Concluzii

1 S-au determinat pentru prima dată energiile de activare ale fazelor de temperatură scăzută și fazelor de temperatură ridicată pentru combinațiile M_xHgI_4 unde $M^{n+} = Tl^+, Cd^{2+}, Pb^{2+}$.

2 S-a efectuat un studiu comparativ al componentelor conductibilității electrice și energiei de activare pentru combinațiile M_xHgI_4, stabilindu-se o ordine a mobilității ionilor M^{n+}.

3 Prin datele prezentate s-a argumentat că mobilitatea ionilor d^{10} (Ag^+, Cu^+, Cd^{2+}) este mai mare decât a ionilor $d^{10}s^2$ (Tl^+, Pb^{2+}), ceea ce este în acord cu informațiile din literatură [7].

4 S-a apreciat că valoarea componentei electronice a conductibilității electrice poate fi sau nu determinată de transferul electronului de pe orbitalele ligandului pe cristalele ionului metalic central.

Bibliografie

1. LAL, H.B. și SRIVASTAVA, O.P., Phys. Stat. Sol. (a), **77**, 1983, p. 405
2. WEIL, R și LAWSON, A.W., J. Chem. Phys., **41**, 1964, p. 832
3. NEGOIU, D și ROȘU, T., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 9, 1994, p. 797
4. KETELAAR, J.A.A., Trans Faraday Soc., 34, 1938, p. 874
5. HOSHINO, S., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 1955, p. 197
6. BROWALL, K.W., KASPER, J.S., WIEDEMEIER, H., J. Solid. State. Chem., **10**, 1974, p. 20 și **13**, 1975, p. 49
7. AMMLUNG, R.L., SCARINGE, R.P., IBERS, J.A., SHRIVER, D.F., WHITMORE, D.H., J. Chem. Solid. State, Chem., **29**, 1979, p. 401
8. SLEIGHT, A.W., GULLEY, J.E. și BERGINS, T., Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage - Wasington D.S., 1977, p. 195
9. KLEPPMANN, W,G, și BILZ, H., Comm. Phys., 1, 1976, p. 105
10. ORGEL, L.E., Phys. Chem. Solids, **7**, 1958, p. 276
11. CUTFORTH, B.D., GILLESPIE, R.J. și IRELAND, P.R., J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1973, p. 723
12. KETELAAR, J.A.A., Z. Phys. Chem., **26**, 1934, p. 327
13. SUCHAW, L. și POND, G.P., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 5242
14. NEUBERT, T.J. și NICHOLS, G.M., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 2619
15. SHIBATO, By. S., HOSHINO, S. și SHIMOJI, M., J. Chem. Soc. Faraday Transactions I, **70**, 1974, p. 1409

Intrat în redacție: 27 II 1992

ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU
FLORENTIN HOJBOTĂ
CARMENCITA DOINA MATEESCU

Influența substanțelor superficial active ca aditivi în plăcile negative din bateriile plumb-acid sulfuric

C.Z : 621. 35

The paper presents the experimental results got by adding some inorganic and organic additives to the negative active mass of the lead-sulphuric acid battery plates.

The effect of some surface active substances, lignin derivatives, was rendered evident by determining the specific surface of the active masses in their non-formed or formed state, or following some loading-unloading experimental cycles.

Pentru obținerea maselor active de pe plăcile negative ale acumulatoarelor acide cu plumb, în prezent se folosesc diferiți aditivi anorganici și organici [1-4].

În scopul îmbunătățirii duratei de viață, pe lângă substanțe liante, care se introduc adesea ca substanțe generatoare de pori în masele active, literatura de specialitate recomandă și utilizarea unor substanțe organice ca hidroxilamina sulfurică sau copolimeri ca, clorură de viniliden, acrilonitril, alcoolul polivinilic, acidul poliacrilic și acidul polistirenic [5.6].

Se recomandă ca aceste substanțe să se aplice și pe suprafața plăcilor sub formă de peliculă. Dacă pelicula se aplică prin pulverizare, cantitatea de solvent se alege astfel încât masa să fie pulverizată sub formă de fibre subțiri care se împletesc. Stratul superficial poate fi aplicat pe electrod și prin cufundarea acestuia în lichid urmată de o uscare. Un astfel de strat poate îndeplini și funcția de separator.

Analiza influenței substanțelor superficial active asupra polarității electrodului poros arată că una din funcțiile principale ale aditivilor organici folosiți la fabricarea bateriilor plumb-acid sulfuric este îmbunătățirea uniformității funcționării masei active în profunzimea plăcii negative.

În această lucrare se prezintă efectele adăugării unor derivați ai ligninei ca lignosulfonații (denumire comercială Vanisperse) sau Na-lignina (Indulin) în amestec cu sulfat de bariu ($BaSO_4$) și negru de fum în masă activă negativă a plăcilor acumulatoarelor plumb-acid sulfuric.

Sunt prezentate rezultatele experimentale privind suprafața specifică, aderența, morfologia și capacitatea de descărcare la temperaturi scăzute a maselor active în diferite faze de încărcare.

Partea experimentală

S-au preparat experimental mai multe tipuri de paste negative prezentate în tabelul 1, care au fost aplicate pe grătare cu compoziția Pb, Sb, Se, Sn, Cu, As.

Celulele (test) experimentale au fost alcătuite din două plăci negative și trei plăci pozitive. Plăcile pozitive au fost introduse în sepratori tip "posetă" din polietilenă, capacitatea fiecărei celule fiind de circa 40 Ah pentru un ciclu de descărcare de 5 h.

Formarea s-a făcut în soluție de electrolit H_2SO_4 cu densitatea 1,23 g/cm^3 (la 20°C), la o densitate de curent de 6 mA/cmp timp de 42 h. După formare densitatea electrolitului a fost egalizată la 1,28 g/cm^3,

Dr. ing. ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, ing. FLORENTIN HOJBOTĂ, S.C. Acumulatorul S.A. București. Ing. CARMENCITA DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor București-Măgurele

iar celulele experimentale au fost supuse încercărilor electrice specifice, la care s-au adăugat trei cicluri test de încărcare - descărcare.

Condiţiile testului de ciclare:

- descărcare cu 8A până la 1,7 V/celulă;
- încărcare până la 2,75 V/celulă şi densitate 1,28 g/cm^3;
- temperatura maximă 30°C.

După formare şi încheierea testelor de ciclare, plăcile negative au fost scoase din electrolit, spălate cu apă demineralizată şi uscate în atmosferă inertă (12% CO_2, 0,5% CO şi 0,5% O_2).

Microstructura maselor active negative formate în condiţiile impuse de acest experiment a fost examinată prin microscopie electronică cu baleiaj, iar suprafaţa specifică BET a fost determinată cu porozimetrul cu mercur tip Carlo Erba.

Rezultate şi discuţii

Adăugarea de expanderi organici în masa activă negativă înlătură recristalizarea şi contracţia plumbului spongios, deoarece aceştia, fiind absorbiţi pe suprafaţa plumbului, produc o scădere a tensiunii superficiale, uniformizând granulaţia plumbului spongios după un timp de funcţionare.

Expanderii organici utilizaţi în această lucrare sunt derivaţi ai ligninei. Formula în general acceptată a ligninei este prezentată în figura 1, cremarcându-se că, în realitate, aceste grupări formează o structură tridimensională.

Prin sulfonarea ligninei, (fig. 2), se obţin lignosulfonaţii de tipul celor utilizaţi în acest experiment (sub denumirea comercială de Vanisperse A).

Influenţa acestor compuşi asupra pastelor negative se poate deduce şi din modul în care acţionează asupra suprafeţei specifice a acestora.

În tabelul 2 este prezentată suprafaţa specifică (m^2/g) a maselor active negative preparate după reţetele tradiţionale şi având aditivii prezentaţi în tabelul 1.

Din datele prezentate în tabelul 2 se remarcă faptul că suprafaţa specifică cea mai mică corespunde lipsei oricărui aditiv în masa activă negativă (proba 1), iar cea mai mare, prezenţei a trei dintre aditivii studiaţi (proba 6). Aceste date indică faptul că prezenţa substantelor superficial active, în cazul experimentului Vanisperse A şi Indulin, produc a masă activă negativă construită din particule fine (suprafaţă specifică mare).

Tabelul 1

ADITIVI FOLOSIŢI LA PREPARAREA PASTELOR AUTO NEGATIVE

Proba	Aditivi
1	Fără aditivi
2	Vanisperse A
3	X% Indulin + a% $BaSO_4$
4	X% Vanisperse A + b% $BaSO_4$
5	X% Indulin + b% $BaSO_4$
6	Vanisperse A + $BaSO_4$ + C
7	$BaSO_4$
8	C (negru de fum)

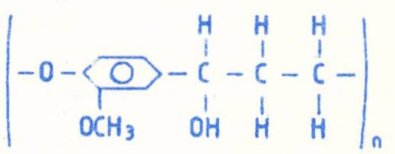


Fig. 1. Formula simplificată a ligninei

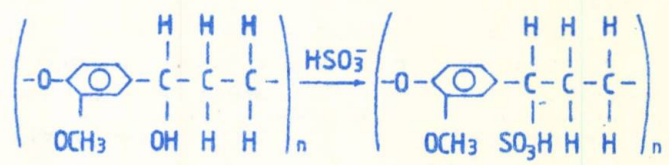


Fig. 2. Obţinerea lignosulfonaţilor de tipul Vanisperse

Tabelul 2

SUPRAFAȚA SPECIFICĂ A MASELOR ACTIVE NEGATIVE

Proba	Suprafața specifică, m^2/g		
	Neformate	După formare	După al II-lea ciclu de înc.
1	1,62	0,30	0,22
2	2,01	0,83	0,56
3	1,94	0,67	0,45
4	2,27	0,92	0,63
5	1,96	0,71	0,47
6	2,47	0,98	0,58
7	1,78	0,50	0,37
8	1,68	0,28	0,26

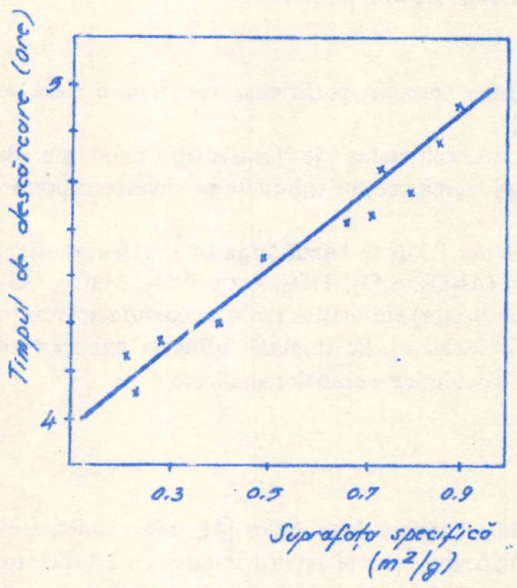


Fig. 3. Corelația existentă între suprafața specifică a maselor negative formate și timpul de descărcare cu un curent de 8 mA în soluții de H_2SO_4 1,28 g/cm^3

Pastele, care au ca aditivi numai substanțe ca $BaSO_4$ sau C, nu au o suprafață specifică la fel de mare ca a acelora în compoziția cărora intră și derivați ai ligninei, deși, așa cum se va remarca din analiza fotografiilor de microstructură și $BaSO_4$, face ca particulele masei active să fie fine.

În ceea ce privește aderența maselor active la grătar s-a constatat că lipsa aditivilor, iar în cazul prezentei acestora, lipsa sulfatului de bariu din compoziție duc la rezultate nefavorabile. Masa activă negativă se desprinde de pe grătar încă din faza de formare (în cazul lipsei oricărui aditiv) sau în urma procesului de încărcare-descărcare (când sunt prezente în pastă numai negrul de fum și Vanisperse A).

În urma efectuării testelor de ciclare (încărcări și descărcări succesive în condițiile prezentate deja) s-a constatat o creștere a timpului de descărcare de la pastele fără aditivi la cele care conțin C și $BaSO_4$, cele mai performante fiind pastele care conțin ca aditivi derivați ai ligninei (Vanisperse A sau Indulin) și $BaSO_4$.

Capacitatea de descărcare a maselor active negative este în directă legătură cu suprafața lor specifică. Această dependență este prezentată în figura 3, unde se remarcă creșterea timpului de descărcare ca urmare a existentei unei suprafețe specifice mărite a pastelor; dependența poate fi considerată lineară.

Concluzii

În această lucrare s-au prezentat date preliminare privind influența aditivilor în ceea ce privește suprafața specifică a maselor negative și influența acestora asupra posibilității de descărcare.

În partea a II-a a lucrării se vor prezenta date obținute prin studii de raze X privind morfologia maselor active negative și micrografiilor electronice obținute prin baleiaj.

Bibliografie

1.MATEESCU, A., MATEESCU, C.D., TEODORESCU, V.S. și NISTOR, I.C., Rev. Roum. Chim., **36**, 1991, p. 883
2. DAMASKIN, B.B. și PETRII, O.A., Osnovî teoretiscekoi electrochimii, Moscva, 1978
3. MATEESCU, A. și VIȘAN, T., Rev. Chim. București, **31**, 1980, p. 659
4. MATEESCU, A., "The First International Telecomunications Energy Conference, TELESCOM '94", Berlin, 1994, p. 472
5. DASOIAN, M.A. și AGUF, I.A., "Sovremennaia teoria svintovogo acumuliatora", Ed. Energia, leningrad, 1975
6. MATEESCU, A., Teză de doctorat, Institutul Politehnic, București, 1986

Intrat în redacție: 9 III 1995

RODICA - MARIANA ION
FLORIN MOISE
CRISTIANA BERCU

Corelația parametrii RMN-reactivitate fotochimică la tetrafenilporfina depusă pe suporturi metalice

C.Z.: 543. 422 : 547. 979. 733

The correlation between the spectral parameters NMR and the photochemical reactivity, in the photooxidation reaction of tetraphenylporphine supported on different metallic oxides (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZnO, WO_3, MnO_2, CO_3, O_4), are analysed in this paper.

The influence of water quantity and of one thermal treatment, on the NMR spectra and on the photooxidation reaction yields, are also presented.

Datorită proprietăților spectrale și reactivității chimice speciale, porfirinele reprezintă o clasă de substanțe cu serioase implicații în practica fotochimică [1].

În unele lucrări recente [2,3], s-a descoperit că activitatea de fotosensibilizator sau de fotocatalizator a porfirinelor poate fi îmbunătățită prin depunerea acestor substanțe pe diverse suporturi organice sau anorganice.

În această lucrare este analizată corelația dintre spectrele RMN de bandă largă ale tetrafenilporfinei (TPP) depusă pe suporți de oxizi metalici semiconductori (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZnO, WO_3, MnO_2, CO_3 O_4) și datele de reactivitate fotochimică (efect de fotosensibilizator) ale acestor probe în cursul unei reacții de conversie fotochimică a energiei solare (reacția de fotooxidare). Se studiază influența temperaturii asupra parametrilor RMN de bandă largă și a reactivității fotochimice a probelor analizate.

Partea experimentală

Materiale utilizate

Tetrafenilporfina (TPP) s-a preparat și purificat în laborator, după Adler [4], prin condensarea aldehidei benzoice cu pirol, în mediu de acid propionic. Purificarea s-a realizat prin tratarea cu 2,3-dicloro, 5,6-diciano-benzochinona și cromatografiere pe alumină, folosind drept solvenți, cloroformul și clorura de metilen, ambii uscați pe site moleculare (~5Å) [5]. De asemenea, s-a mai utilizat ca solvent benzenul, care a fost purificat pe site moleculare (~5Å) și uscat pe sodiu metalic.

Toți oxizii metalici s-au utilizat ca reactivi Merck, fără tratamente chimice ulterioare. Adsorbția porfirinei pe oxizii metalici a fost realizată prin lăsarea unei soluții benzenice de TPP 10^{-4} M în contact direct cu oxidul respectiv. După adsorbție, solventul a fost apoi eliminat prin filtrare, iar oxidul metalic a fost uscat la vid.

Aparatura și tehnica de lucru

Cantitatea de TPP adsorbit pe oxidul metalic s-a determinat prin spectroscopie de reflectanță difuză, cu ajutorul unui spectrometru SPECORD M 400, Carl Zeiss Jena.

Spectrele RMN de bandă largă s-au înregistrat la temperatura camerei, cu un spectrometru RMN de tip IFA T-71, cu o frecvență de lucru de 10 MHz, la diferite valori de modulație, amplitudine, baleiaj pentru toate probele.

Tratamentul termic al probelor s-a efectuat cu ajutorul unei etuve de vid, în care s-a realizat o temperatură de 100-110°C. Testarea activității de fotosensibilizator pentru toate probele obținute, s-a realizat prin reacția de fotooxidare a 2-metil-2-butenei. Reacția s-a desfășurat într-un reactor cu

Dr. chim. RODICA-MARIANA ION, fiz. FLORIN, MOISE, Zecasin, S.A. București. Chim. CRISTIANA BERCU, Institutul Central de Chimie București

RODICA - MARIANA ION
FLORIN MOISE
CRISTIANA BERCU

Corelația parametrii RMN-reactivitate fotochimică la tetrafenilporfina depusă pe suporturi metalice

C.Z.: 543. 422 : 547. 979. 733

The correlation between the spectral parameters NMR and the photochemical reactivity, in the photooxidation reaction of tetraphenylporphine supported on different metallic oxides (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZnO, WO_3, MnO_2, CO_3, O_4), are analysed in this paper.

The influence of water quantity and of one thermal treatment, on the NMR spectra and on the photooxidation reaction yields, are also presented.

Datorită proprietăților spectrale și reactivității chimice speciale, porfirinele reprezintă o clasă de substanțe cu serioase implicații în practica fotochimică [1].

În unele lucrări recente [2,3], s-a descoperit că activitatea de fotosensibilizator sau de fotocatalizator a porfirinelor poate fi îmbunătățită prin depunerea acestor substanțe pe diverse suporturi organice sau anorganice.

În această lucrare este analizată corelația dintre spectrele RMN de bandă largă ale tetrafenilporfinei (TPP) depusă pe suporți de oxizi metalici semiconductori (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZnO, WO_3, MnO_2, CO_3 O_4) și datele de reactivitate fotochimică (efect de fotosensibilizator) ale acestor probe în cursul unei reacții de conversie fotochimică a energiei solare (reacția de fotooxidare). Se studiază influența temperaturii asupra parametrilor RMN de bandă largă și a reactivității fotochimice a probelor analizate.

Partea experimentală

Materiale utilizate

Tetrafenilporfina (TPP) s-a preparat și purificat în laborator, după Adler [4], prin condensarea aldehidei benzoice cu pirol, în mediu de acid propionic. Purificarea s-a realizat prin tratarea cu 2,3-dicloro, 5,6-diciano-benzochinona și cromatografiere pe alumină, folosind drept solvenți, cloroformul și clorura de metilen, ambii uscați pe site moleculare (~5Å) [5]. De asemenea, s-a mai utilizat ca solvent benzenul, care a fost purificat pe site moleculare (~5Å) și uscat pe sodiu metalic.

Toți oxizii metalici s-au utilizat ca reactivi Merck, fără tratamente chimice ulterioare. Adsorbția porfirinei pe oxizii metalici a fost realizată prin lăsarea unei soluții benzenice de TPP 10^{-4} M în contact direct cu oxidul respectiv. După adsorbție, solventul a fost apoi eliminat prin filtrare, iar oxidul metalic a fost uscat la vid.

Aparatura și tehnica de lucru

Cantitatea de TPP adsorbit pe oxidul metalic s-a determinat prin spectroscopie de reflectanță difuză, cu ajutorul unui spectrometru SPECORD M 400, Carl Zeiss Jena.

Spectrele RMN de bandă largă s-au înregistrat la temperatura camerei, cu un spectrometru RMN de tip IFA T-71, cu o frecvență de lucru de 10 MHz, la diferite valori de modulație, amplitudine, baleiaj pentru toate probele.

Tratamentul termic al probelor s-a efectuat cu ajutorul unei etuve de vid, în care s-a realizat o temperatură de 100-110°C. Testarea activității de fotosensibilizator pentru toate probele obținute, s-a realizat prin reacția de fotooxidare a 2-metil-2-butenei. Reacția s-a desfășurat într-un reactor cu

Dr. chim. RODICA-MARIANA ION, fiz. FLORIN, MOISE, Zecasin, S.A. București. Chim. CRISTIANA BERCU, Institutul Central de Chimie București

termostatare, plasat la distanța de 15 cm de o lampă cu vapori de mercur de 250 W de medie presiune. Cantitatea de hidroperoxid obținută în timp, s-a analizat prin tehnica iodometrică [6].

Rezultate și discuții

Așa cum se cunoaște [7], porfirinele se pot depune pe suporți de oxizi metalici, fie prin includere în rețeaua oxidului metalic [8], fie prin formarea de legături de hidrogen între porfirină și oxidul metalic în cauză [9].

În figura 1, sunt prezentate spectrele RMN de bandă largă ale TPP, depus pe oxizii metalici menționați. Pe baza acestor spectre s-au calculat lărgimile liniilor de absorbție RMN și valorile celor trei componente (δH_a, δH_b, δH_c).

Cunoscându-se structurile suporților și ale TPP, se poate atribui apariția celor trei componente ale semnalului:

- componenta "a" a semnalului este generată de protonii grupelor OH din structura suportului;
- componenta "b" este generată de protonii porfirinici;
- componenta "c" este datorată TPP legată fizic sau chimic de oxidul metalic.

În câmp magnetic, porfirinele prezintă un fenomen de asociere datorat unei agregări paralele a ciclurilor pirolice [10]. Mecanismul de asociere este datorat, probabil, unei interacțiuni electrostatice între electronii π delocalizați la nivelul a două cicluri tetrapirolice. Electronii delocalizați formează o buclă de o parte și de alta a ciclului și produc deplasări ale liniilor de absorbție în câmp magnetic.

Pentru a completa interpretarea spectrelor RMN obținute, s-a efectuat un tratament termic controlat asupra probelor de TPP depuse pe oxizi metalici. Rezultatele au putut fi concluzionate astfel:

- în cazul depunerii TPP pe SiO_2 sau Al_2O_3, cele trei componente ale semnalului RMN (îngustă, largă și foarte largă) își modifică aspectul, după cum urmează: componenta "a" se lărgește (datorită rigidizării protonilor cei mai mobili), iar componentele "b" și "c" se îngustează, ceea ce înseamnă o rigidizare a protonilor OH. Aceasta înseamnă că rigidizarea protonilor proveniți de la grupările OH ale suporților poate fi provocată de creșterea numărului de legături de hidrogen intra și inter moleculare. Mobilizarea componentelor "b" și "c" se poate datora pe de o parte creșterii agitației termice și pe de altă parte unei gonflări avansate a rețelei, provocată de creșterea temperaturii și de pierderea apei legate fizic (apare posibilitatea încorporării TPP în suportul cristalin al suportului metalic). Prin încălzirea timp de trei ore a probelor analizate, se observă o mobilizare ridicată a componentei "a" și o scădere a mobilității componentelor "b" și "c", datorită efectului curentului de ciclu (specific comportării porfirinelor în câmpul magnetic generat în spectrometrul RMN).

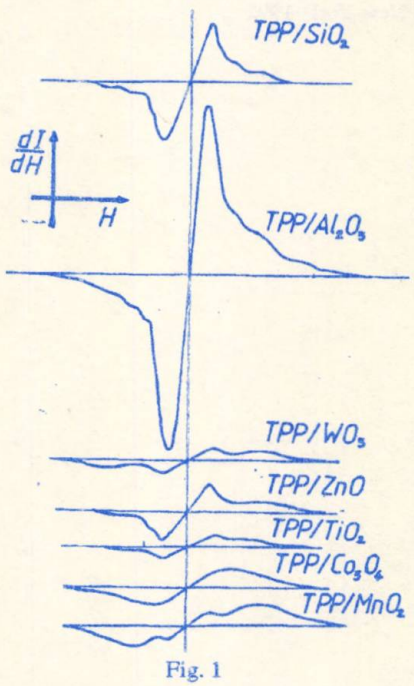


Fig. 1

Acest efect al curentului de ciclu este intensificat de creșterea agitației termice și de pierderea apei legate fizic în sistemele analizate. La proba de TPP depus pe SiO_2 este probabil ca TPP să fie încorporat în rețeaua oxidului metalic. Așa se poate explica valoarea mare a lărgimii componentei "a" a semnalului RMN datorat dificilei mobilizări termice a protonilor porfirinici.

La proba TPP/Al_2O_3, din cauza dimensiunilor mici ale oxidului metalic este posibil ca pe lângă o încorporare forțată a porfirinei în rețeaua oxidului metalic să existe legături de hidrogen între grupările OH ale oxidului metalic și grupările =NH ale porfirinei, legături evidențiate prin tehnica spectroscopică IR [11,12]. În cazul probelor TPP/TiO_2, TPP/ZnO, TPP/WO_3, TPP/MnO_2, TPP/CO_3O_4 lipsa componentei "a" a semnalului RMN și prezența numai a componentelor "b" și "c", sunt responsabile de pierderea apei legată fizic în suportul oxid metalic: prin pierderea apei din suport, în urma tratamentului termic se realizează o împachetare mai bună a rețelei (δH_c scade și apoi crește).

Datele RMN de bandă largă se corelează foarte bine cu datele de reactivitate fotochimică a probelor analizate obținute dintr-o reacție de fotooxidare a 2-metil-2-butenei, după cum urmează:

- dacă probele de porfirină depusă pe oxizii metalici menționați nu sunt tratate termic, efectul de fotosensibilizator al acestor probe măsurat prin concentrația de hidroperoxid obținut pe oră, crește cu creșterea parametrului RMN δH în ordinea:

$$TPP < TPP/SiO_2 < TPP/Al_2O_3$$
$$TPP/TiO_2 < TPP/WO_3 < TPP/ZnO$$
$$TPP/Co_3O_4 < TPP/MnO_2$$

- dacă probele de porfirină depusă pe oxizii metalici menționați, sunt tratate termic, efectul de fotosensibilizator al acestor probe atinge maximul după ce aceste probe au fost încălzite trei ore (datorită complexității structurale a probelor analizate, apa prinsă în rețea este complet eliminată abia după trei ore).

Concluzii

În urma experimentelor efectuate se poate concluziona că o valoare δH_c mare indică un conținut de apă mic și un efect de fotosensibilizator mare.

Bibliografie

1. DOLPHIN, D., "The porphyrins", Acad. Press., 1982
2. KORMANN, C., BAHNEMANN, D. și HOFFMANN, M.R., J. Photochem. Photobiol., **48**, 1989, p. 161
3. MERLE, A., GIANNOTTI, A.M., BREZINSKI, C. și CHERQUOUI, C., Laser. Chem., **3**, 1982, p. 293
4. ADLER, A.D., J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 476
5. BARNETT, J.H., HUDSON, M.F., SMITH, K.M., J. Chem. Soc., Perkin Trans., **1**, 1975, p. 1401
6. SIGGIA, S., GORDON-HANNA, J., "Quantitative organic analysis", John Willey, 1979
7. ION, R. M. și GAZDARU, V., Progr. Catal., **1**, 1992, p. 62
8. ION, R.M., GAZDARU, V. și ROZMARIN, I., Al X-lea Simpozion de Chimia și Tehnologia Celulozei, Iași, 1991
9. SEHILI, T., J. Photochem. Photobiol., A:50, 1980, p. 103
10. MOMENTEAU, M., Teza de doctorat, Paris, 1972
11. MANDRAVEL, C., ION, R.M. și ALSTANEI, A.M., Anal. Univ. Buc., 1, 1991, p. 1
12. MANDRAVEL, C., ION, R.M. și ALSTANEI, A.M., ARA Congress, New York, 1992

Intrat în redacție: 30 I 1994

MARIA GAVRILESCU
RODICA-VIORICA ROMAN
VASILE EFIMOV
LIVIU CÂRLIGEANU

Aplicarea bilanţurilor de masă şi energie în analiza proceselor de biosinteză

C.Z.: 573. 6 : 66. 01. 34

The paper presents the analysis of a discontinuous biosynthesis process, where the secondary metabolite is of interest, namely the bacitracin biosynthesis, from the mass and energy balance angle, based on the hypothesis that in the redox reactions involved in the biochemical process, the reaction heat per electron transferred to the oxygen is relatively constant.

In order to estimate the energy coefficients of the substrate conversion to biomass, product and heat, the biomass, the extracellular product quantity, the O_2 usage rate, the biological heat and carbon dioxide discharge rates are measured by adequate methods.

The analysis method allows the identification of some measuring error, of less reproducible measuring methods and facilitates the understanding of a product biosynthesis process, helping to optimize it.

Bilanţurile de masă şi energie sunt larg utilizate în studiile inginereşti ale unor procese din industria chimică. În biotehnologie şi bioinginerie, datorită marelui număr de procese biochimice implicate în creşterea celulară şi formarea de produse, aplicarea bilanţurilor de masă şi energie în analiza şi interpretarea datelor experimentale este mai puţin frecventă.

Progresele înregistrate în domeniul senzorilor şi dispozitivelor pentru măsurarea variabilelor importante în procesele biotehnologice şi utilizarea on-line a computerelor oferă noi posibilităţi de aplicare a principiului continuităţii masei şi energiei proceselor de fermentaţie cu formare de metaboliţi primari (biomasă) sau metaboliţi secundari (produse chimice).

Consumul de substrat organic, producţia de biomasă, consumul de azot, consumul de oxigen, producţia de CO_2, evoluţia căldurii de reacţie, sunt câteva variabile care pot fi estimate din măsurători experimentale şi utilizate în calculele de bilanţ şi energie.

Aspecte teoretice

Aplicarea bilanţurilor de masă şi energie, utilizând numărul de oxidare sau echivalenţii de electroni disponibili, a fost realizată de Minkevich şi Eroshin [1] şi Erickson şi alţii [2, 3] pentru procesul de fermentaţie a L-lizinei, considerând atât formarea metabolitului primar, cât şi a celui secundar.

Bilanţurile de masă şi energie au la bază următoarea ipoteză [1, 2]: căldura de reacţie per electron transferat către oxigen în procesele redox, care intervin în reacţiile biochimice la nivel celular, este relativ constantă.

Minkevich şi Eroshin [1] au arătat că numărul de oxidare a biomasei, n_b şi fracţia masică a carbonului în biomasă x_b, sunt relativ constante pentru biomasă. Aceste aspecte ale principiului continuităţii pot fi aplicate în calculele de bilanţ de masă şi energie.

Considerând următoarea reacţie de creştere microbială:

Ing. MARIA GAVRILESCU, ing. RODICA-VIORICA ROMAN, ing. VASILE EFIMOV, ing. LIVIU CÂRLIGEANU, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice, Iaşi.

$$CH_m N_1 + a\,NH_3 + b\,O_2 = y_c\,CH_p O_n N_g + z\,CH_r O_S N_t + CH_2O + d\,CO_2 \quad (1)$$

în care:

$CH_m N_1$ este compoziția elementară a substratului organic;

$CH_p O_n N_g$ - compoziția elementară a biomasei;

$CH_r O_S N_t$ - compoziția elementară a produsului.

Indicii ilustrează numărul de atomi de hidrogen, oxigen și azot per atom de carbon.

Coeficienții y_c, z și d sunt fracția de carbon din substrat convertită la biomasă, produs și CO_2, respectiv:

$$y_c + z + d = 1 \quad (2)$$

Ecuația (1) reprezintă transformarea substratului organic la biomasă, produși, CO_2 și H_2O.

Bilanțul pentru ecuația (1) poate fi realizat pe baza numărului de electroni disponibili transferați oxigenului. Azotul în biomasă, substrat organic și produși, are aceeași valență ca în ionul amoniu [1, 2]. Dacă n_s, n_b și n_p se definesc ca numărul de electroni disponibili per cantitate de substrat organic, biomasă și produs, respectiv, fiecare conținând un atom-gram de carbon, atunci bilanțul electronilor disponibili pentru ecuația (1) va fi următorul:

$$n_s + b\,(-4) = y_c\,n_b + z\,n_p \quad (3)$$

în care:

$$n_s = 4 + m - 21 - 3k \quad (4)$$
$$n_b = 4 + p - 2n - 3g$$
$$n_p = 4 + r - 2s - 3t$$

În ecuațiile (4) numărul de electroni disponibili sunt +4 pentru carbon, +1 pentru hidrogen, -2 pentru oxigen și -3 pentru azot.

Ecuația (3) poate fi rearanjată astfel:

$$4\,b/n_s + y_c\,n_b/n_s + z\,n_p/n_s = 1 \quad (5)$$

Deoarece căldura de reacție pe electronul disponibil transferat către oxigen este aproape constantă pentru toate moleculele organice incluse în ecuația (1), ecuația (5) poate fi considerată un bilanț de masă și energie, în care b reprezintă consumul de oxigen, y_c este gradul de conversie a carbonului la biomasă și z este gradul de conversie a carbonului la produs.

Primul termen al ecuației (5) reprezintă fracția de electroni disponibili din substratul organic transferați oxigenului sau, în termeni energetici, fracția de energie chimică din substratul organic convertită în căldură:

$$E = \frac{Q}{Q_o \cdot n_s} = \frac{4b}{n_s} \quad (6)$$

în care Q este căldura degajată în timpul creșterii microbiale (ecuația 1) adică căldura degajată în fermentație pe cantitatea de substrat organic conținând un atom-gram de carbon [1-3].

Dintr-un număr mare de experimente efectuate utilizând biomasă și diferite molecule organice s-a arătat că la transferul unui echivalent de electroni disponibili către oxigen se degajă 27 kcal (Q_o = 27 kcal/echivalent gram) [3-5].

Al doilea termen al ecuației (5) este fracția de electroni disponibili din substratul organic, care este încorporată în biomasă. Acest termen poate fi privit drept coeficient de conversie a energiei în biomasă, N:

$$N = y_c \frac{Q_o n_b}{Q_o n_s} = y_c \frac{n_b}{n_s} \quad (7)$$

Al treilea termen din ecuația (5) dă fracția de electroni disponibili din substratul organic, care sunt transferați la produs și care se poate defini din punct de vedere energetic astfel:

$$P = z \frac{Q_o n_p}{Q_o n_s} = z \frac{n_p}{n_s} \quad (8)$$

în care P este fracția de energie chimică din substratul organic încorporată în produse extracelulare. Atunci, bilanțul de energie se poate scrie sub forma:

$$E + N + P = 1 \quad (9)$$

ecuația (9) fiind o altă formă a ecuației (5).

Ecuațiile (2-9) pot fi utilizate cu diferite seturi de măsurători pentru a estima coeficienții de conversie a energiei:

- măsurători de biomasă, produs și oxigen, cu ajutorul cărora se estimează αn_s - echivalenții de electroni disponibili în substratul organic consumat, în care α este numărul de atomi-gram de carbon:

$$\alpha n_s = 4(\alpha b) + n_b(\alpha y_c) + n_p(\alpha Z) \quad (10)$$

iar (αb), (αy_c) și (αZ) sunt valori măsurate în molecule-gram de oxigen, atomi-gram de C în biomasă și atomi-gram de C în produsul extracelular, respectiv:

- măsurători ale căldurii degajate împărțite prin Q_o, dau numărul de electroni disponibili și se utilizează împreună cu măsurători de biomasă și produse pentru a estima αn_s, adică 4 (αb) în ecuația (10) poate fi înlocuit cu $\left(\frac{\alpha Q}{Q_o}\right)$, în care ($\alpha Q$) este căldura degajată;

- se pot combina măsurătorile de biomasă, produs și CO_2, utilizând un bilanț al carbonului, pentru a estima numărul de atomi-gram de carbon în substratul organic consumat:

$$\alpha = (\alpha y_c) + (\alpha Z) + (\alpha d) \quad (11)$$

în care (αy_c), (αZ) și (αd) sunt valorile măsurate ale biomasei, produsului și CO_2 în atomi-gram de carbon din biomasă, atomi-gram de carbon din produs și moli CO_2, respectiv;

- valorile măsurate ale numărului de atomi-gram în substratul consumat, α, pot fi comparate cu valorile estimate din măsurătorile de biomasă, produs și CO_2. Numărul de echivalenți de electroni disponibili din substratul consumat, αn_s, așa cum se determină utilizând măsurătorile de substrat organic, pot fi comparate cu celelalte valori estimate, iar conversiile energetice ale biomasei și produsului pot fi determinate direct din ecuațiile (7) și (8) respectiv când se pot măsura: biomasa, produsul și substratul consumat;

- când măsurătorile de biomasă sunt imposibile, dar se pot măsura consumul de substrat, O_2, formarea de produs, evoluția CO_2 și căldura degajată, estimarea coeficienților energetici de conversie poate fi realizată utilizând bilanțurile de electroni disponibili și de atomi de carbon.

Când sunt greu de realizat măsurătorile de substrat organic și biomasă simultan, este dificil să se obțină estimări numai din măsurătorile de produs, O_2, CO_2 și căldură [2, 3].

În această lucrare s-a realizat o analiză a biosintezei bacitracinei prin prisma bilanțului masă-energie pentru procese fermentative cu formare de produs [3], luând în considerare valorile măsurate ale biomasei, produsului extracelular elaborat, vitezei de consum a oxigenului, vitezei de degajare a căldurii pentru estimarea coeficienților energetici de converise a substratului în biomasă, produs și căldură.

Partea experimentală

Descrierea instalației experimentale

Bilanțurile de masă-energie s-au realizat pentru procesul de biosinteză a bacitracinei, la cultivarea aerobă, submersă, pe un mediu de cultură adecvat, în sistem discontinuu, a microorganismului producător Bacillus licheniformis.

Biosinteza s-a desfășurat într-un bioreactor de laborator semiautomat, cu volumul util de 10-1, raportul $H/D = 1$, prevăzut cu un agitator tip turbină Rushton cu 6 palete drepte, cu raportul $D/d = 3$. Antrenarea agitatorului se realizează prin intermediul unui cuplaj magnetic cu un motor electric cu turație variabilă. Este posibilă cunoașterea turației agitatorului și a puterii consumate de acesta la agitare.

Bioreactorul este prevăzut cu senzori pentru măsurarea *p*H, O_2 dizolvat, analiza gazelor la intrarea și ieșirea din bioreactor, cu racorduri pentru introducerea materialelor și pentru recoltarea probelor.

Aerul sterilizat cu ajutorul unor filtre este introdus în vas printr-un barbotor circular, debitul său fiind măsurat cu ajutorul unui rotametru.

După etalonarea instrumentelor de măsură, sterilizarea instalației și a mediului de cultură, inoculare, s-au stabilit parametrii de lucru. S-au efectuat două serii de experimente: - seria I, la o turație a agitatorului de 700 rot/mim și aerație între 1,4-0,75 l aer/l mediu x minut; - seria a II-a la o aerație de 0,5 l aer/l mediu x minut și turații ale agitatorului între 700 și 800 rot/min .

Metode de analiză

Concentrația biomasei a fost determinată prin metoda dozării pentozei, care intră în structura ADN, având la bază o reacție colorimetrică cu difenilamina, urmată de analiza fotocolorimetrică [6, 8].

Concentrația produsului se determină prin metoda difuzimetrică utilizând drept microorganism test Sarcina lutea.

*p*H s-a măsurat cu ajutorul unui electrod tip Ingold, cuplat cu un înregistrator.

Concentrația substratului s-a determinat printr-o metodă colorimetrică având la bază reacția de reducere a cuprului din complexul tartocupric, la cald, cu formarea unui precipitat de oxid cupros, care reduce în mediu acid reactivul arseno-molibdenic, conducând la o coloratie albastră stabilă a cărei intensitate este proporțională cu conținutul în substanță reducătoare. Intensitatea coloratiei se citește la un spectrofotometru.

Indicii biochimici au fost determinați din 4 în 4 ore în timpul biosintezei bacitracinei.

Concentrația oxigenului dizolvat a fost măsurată în mod continuu pe întreg parcursul biosintezei, folosind un electrod sterilizabil de oxigen dizolvat tip Ingold, cuplat cu un înregistrator.

Viteza de consum a oxigenului în timpul biosintezei a fost măsurată prin metoda dinamică, considerând cultura bine amestecată și o concentrație a oxigenului dizolvat uniformă în întregul vas, prin întreruperea aerării culturii și înregistrarea reducerii concentrației oxigenului dizolvat în mediu datorită respirației populației microbiale. Înainte de atingerea concentrației critice a oxigenului dizolvat se aerează din nou cultura și se înregistrează creșterea concentrației oxigenului dizolvat în funcție de timp.

Transferul de oxigen la microorganismele, ce respiră, este descris de ecuația [9, 10]:

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a (C^* - C_L) - rx \tag{12}$$

în care:

C_L este concentrația oxigenului dizolvat în faza lichidă, mmoli/l;

$k_L a$ - coeficientul volumetric global de transfer de masă al oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă, h^{-1};

C^* - concentrația de saturație a O_2 dizolvat, mmoli/l;

r - viteza specifică de consum al O_2 de către microorganismele care respiră, mmoli/g •h;

x - concentrația microorganismelor (biomasa), g/l.

La întreruperea aerării, viteza de respirație este dată de viteza scăderii concentrației O_2 dizolvat în mediu:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{fără aer}} = -rx \tag{13}$$

Viteza de consum al O_2 de către microorganisme s-a determinat din 4 în 4 ore.

Cantitatea de CO_2 degajată pe parcursul biosintezei a fost determinată din bilanțul CO_2 la intrarea și ieșirea gazelor din bioreactor la un moment dat, măsurată cu ajutorul analizorului de gaze.

Rezultate și discuții

Analiza biosintezei bacitracinei utilizând bilanțul masă-energie ia în considerare valorile măsurate ale vitezei de formare a biomasei, a vitezei elaborării de produs extracelular, vitezei de consum al O_2, vitezei de degajare a căldurii și a coeficientului respirator.

Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Din datele privind consumul de O_2 și viteza de evoluție a căldurii s-au estimat valorile Q_o - cantitatea de căldură degajată pe echivalent de O_2 consumat. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Media valorilor estimate ale mărimii Q_o obținute din evoluția totală a căldurii și a consumului total de O_2 al mărimii Q_o obținută din cantitatea totală de căldură degajată și din consumul total de O_2 (pe litru de lichid de biosinteză) pentru cele două serii de experimente și 32 h de biosinteză este de 50,57 kcal/echivalent-gram O_2. Această valoare nu este în bună concordanță cu valoarea teoretică de 27 kcal/echivalent-gram O_2, drept consecință a unor perturbații ale procesului de biosinteză care nu au fost analizate în detaliu în această lucrare.

Rezultatele din tabelul 2 pot fi considerate din două puncte de vedere:

- într-o primă ipoteză, valoarea lui Q_o se presupune a fi aproape 27 kcal/echivalent-gram O_2 și rezultatele din tabelul 2 prezintă dimensiunea erorilor de măsurare a consumului de O_2 și a degajării de

căldură biologică. Cele mai mari abateri apar în partea a doua a biosintezei (după 16 h), în condițiile în care cantitatea mare de biomasă acumulată poate afecta răspunsul senzorilor;

- în a doua ipoteză se consideră rezultatele din tabelul 2 exacte și se caută o explicație a diferențelor de la valoarea de 27 kcal/echivalent-gram O_2.

Tabelul 1

VALORILE MĂSURATE ALE VITEZEI DE FORMARE A BIOMASEI, PRODUSULUI EXTRACELULAR, ALE VITEZEI DE CONSUM AL O_2, DE DEGAJARE A CĂLDURII ȘI ALE COEFICIENTULUI RESPIRATOR ÎN BIOSINTEZA BACITRACINEI

Variabila măsurată	Experiment nr.	Intervalul de timp pentru care s-a determinat variabila, h								
		0-4	4-8	8-12	12-16	16-20	20-24	24-28	28-32	0-32
$\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^3$, g/l•h	1	5,50	8,25	9,25	9,00	6,50	2,00	-1,25	-5,5	4,220
	2	13,75	5,00	5,75	5,5	8,75	3,75	3,50	2,75	7,094
$\frac{\Delta P}{\Delta t} \cdot 10^2$, g/l•h	1	0	5,00	8,75	10,75	21,75	7,50	11,25	7,5	9,060
	2	0	2,50	5,00	18,75	18,75	13,75	7,50	5,00	8,096
$Q_{O_2} \cdot 10^2$, g/l•h	1	6,707	10,65	10,68	10,68	12,49	9,87	9,28	6,62	9,622
	2	4,330	7,45	10,78	11,02	12,69	7,44	7,34	8,10	8,643
q, kcal/l•h	1	0,225	0,359	0,360	0,360	0,375	0,437	0,464	0,439	0,378
	2	0,146	0,576	0,687	0,910	0,859	0,490	0,688	0,705	0,634
RQ*, m/m	1	0,609	1,515	3,220	4,100	7,640	3,050	3,020	0,950	3,600
	2	0,063	0,963	1,400	7,330	5,300	7,120	2,300	0,500	3,000

* Valorile RQ sunt supraevaluate, deoarece cantitatea de oxigen consumată s-a determinat prin metoda dinamică, iar cantitatea de CO_2 degajată prin metoda bilanțului gazelor.

Tabelul 2

VALORILE CĂLDURII DEGAJATE PE ECHIVALENȚI-GRAM O_2 CONSUMAȚI, Q_o, CALCULATE DIN MĂSURĂTORILE CONSUMULUI O_2 ȘI ALE CĂLDURII DEGAJATE

Intervalul de timp în care s-a realizat măsurarea, h	Q_o, kcal/echivalent-gram O_2 consumat	
	experiment 1	experiment 2
0-4	26,85	26,97
4-8	26,97	30,90
8-12	26,97	25,49
12-16	26,97	33,08
16-20	23,99	108,35
20-24	35,45	105,37
24-28	39,99	108,72
28-32	53,05	119,18
0-32	31,38	69,76

Valorile mai mari ale mărimii Q_o din tabelul 2 pot sugera faptul că măsurătorile consumului de O_2 au fost subevaluate sau cele ale căldurii biologice degajate au fost supraevaluate.

Datele culese pe parcursul a 32 h de biosinteză în cele două serii de experimente au fost prelucrate pentru a estima coeficienții energetici de conversie a substratului în biomasă N, produs P și căldură E.

Compoziția biomasei a fost determinată prin analiză elementară ca fiind următoarea:

$$CH_{1,764}\ O_{0,742}\ N_{0,17}$$

pentru care $n_b = 3,77$, iar $x_b = 0,4275$ - fracția de masă a carbonului în biomasa uscată.

Compoziția produsului este $CH_{1,56}\ O_{0,242}\ N_{0,252}$ cu $n_p = 4,302$ și $x_p = 0,557$.

Pentru biomasă și produs s-au folosit următoarele relații de conversie ale datelor originale în unități de echivalenți de electroni disponibili pe litru de lichid de biosinteză, care apoi au fost folosite în ecuația (10):

$$n_b(\alpha y_c) = \frac{n_b x_b}{12}\frac{\Delta x}{\Delta t} \tag{14}$$

$$n_p(\alpha Z) = \frac{n_p x_p}{12}\frac{\Delta P}{\Delta t} \tag{15}$$

Conversia datelor privind vitezele de consum ale O_2 se realizează cu ecuația (16):

$$4(\alpha b) = \frac{Q_{O_2}}{8} \tag{16}$$

Datele privind evoluția căldurii au fost convertite în echivalenți de electroni disponibili pe litru de lichid de biosinteză și oră, utilizând valoarea Q_o=27 kcal/echivalenți-gram O_2 cu relația (17):

$$\frac{Q}{27} = \frac{Q}{Q_o} \tag{17}$$

care se utilizează în ecuația (10) în locul termenului 4 (α b), atunci când conversiile energetice sunt estimate utilizând căldura degajată în proces.

Când se utilizează datele privind evoluția CO_2 se aplică un bilanț al carbonului, conform relației (18):

$$Q_{CO_2} = \frac{Q_{O_2}(RQ)}{32} \tag{18}$$

în care RQ - coeficientul respirator, reprezintă raportul între cantitatea de bioxid de carbon degajată și cantitatea de oxigen consumată. Carbonul total consumat, α, estimat din măsurătorile de biomasă, produs și CO_2 este dat de ecuația (19):

$$\alpha = \frac{x_b}{12}\frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{x_p}{12}\cdot\frac{\Delta P}{\Delta t} + Q_{O_2} \tag{19}$$

În tabelul 3 sunt prezentate valorile coeficienților de conversie energetică estimate folosind câte trei din variabilele măsurate.

Coeficienții de conversie energetică din tabelul 3 estimați din datele privind evoluția biomasei, produsului și căldurii; biomasei, produsului și O_2; biomasei, produsului și CO_2 sunt într-o bună concordanță. Aceste trei seturi de estimări se constituie în primul rând într-o posibilitate de verificare a consistenței măsurătorilor experimentale ale variabilelor dependente. Deși din tabelul 2 se constată discordanțe între valoarea Q_o determinată teoretic și valorile determinate experimental, datele privind E, N și P din tabelul 3 dovedesc că algoritmul de calcul folosit pentru obținerea lor este bun din punctul de vedere al propagării erorilor.

În tabelul 4 sunt prezentate valorile estimate ale coeficienților energetici E, N și P la intervale de 4 h în decursul biosintezei folosind măsurătorile de biomasă, produs și O_2, respectiv biomasă, produs și căldură degajată.

Tabelul 3

ESTIMAREA COEFICIENȚILOR DE CONVERSIE ENERGETICĂ A SUBSTRATULUI LA BIOMASĂ, PRODUS ȘI CĂLDURĂ

Date utilizate pentru estimare	Experimentul 1			Experimentul 2		
	N	P	E	N	P	E
$\frac{\Delta x}{\Delta t}, \frac{\Delta P}{\Delta t}, Q_{O_2}$	0,018	0,590	0,392	0,028	0,605	0,367
$\frac{\Delta x}{\Delta t}, \frac{\Delta P}{\Delta t}, q$	0,017	0,555	0,428	0,019	0,423	0,558
$\frac{\Delta x}{\Delta t}, \frac{\Delta P}{\Delta t}, Q_{CO_2}$	0,019	0,575	0,406	0,023	0,528	0,449

Tabelul 4

ESTIMAREA COEFICIENȚILOR DE CONVERSIE ENERGETICĂ LA BIOMASĂ, PRODUS ȘI CĂLDURĂ ÎN TIMPUL BIOSINTEZEI BACITRACINEI

Experiment nr	Interval de timp, h	Valori estimate utilizând: $\frac{\Delta x}{\Delta t}, \frac{\Delta P}{\Delta t}, Q_{O_2}$			Valori estimate utilizând: $\frac{\Delta x}{\Delta t}, \frac{\Delta P}{\Delta t}, q$		
		N	P	E	N	P	E
1	0-4	0,082	0	0,918	0,081	0	0,919
	4-8	0,046	0,409	0,545	0,046	0,409	0,545
	8-12	0,039	0,545	0,416	0,039	0,545	0,416
	12-16	0,034	0,596	0,370	0,034	0,596	0,370
	16-20	0,012	0,752	0,260	0,015	0,747	0,238
	20-24	0,0097	0,543	0,448	0,009	0,476	0,515
	24-28	0,014	0,669	0,345	-0,013	0,574	0,439
	28-32	-0,032	0,665	0,368	-0,0046	0,923	0,533
	0-32	0,018	0,59	0,392	0,017	0,550	0,428
2	0-4	0,255	0	0,745	0,255	0	0,745
	4-8	0,049	0,330	0,621	0,025	0,186	0,789
	8-12	0,032	0,409	0,591	0,025	0,275	0,708
	12-16	0,014	0,721	0,265	0,011	0,521	0,468
	16-20	0,031	0,097	0,432	0,017	0,532	0,451
	20-24	0,325	0,504	0,171	0,011	0,599	0,391
	24-28	0,019	0,687	0,372	0,012	0,366	0,622
	28-32	0,018	0,488	0,494	0,100	0,274	0,716
	0-32	0,028	0,605	0,367	0,019	0,423	0,558

În primele patru ore, coeficienții de conversie energetică pentru biomasă, N și produs P, au valori foarte mici, energia substratului transformându-se în principal în căldură.

În acest interval de timp este dificilă obținerea unor măsurători exacte, deoarece consumul de O_2 este mic datorită concentrațiilor mici ale biomasei la începutul fermentației discontinue.

Examinarea rezultatelor din tabelul 4 arată faptul că se obține o foarte bună concordanță a datelor în experimentul 2 în primele 16-20 h de biosinteză. În experimentul 1, această concordanță este mai puțin bună, probabil datorită faptului că se furnizează în primele 12 h de biosinteză o cantitate mai mică de oxigen decât în experimentul 2 și probabil datorită unor diferențe întâmplătoare în ceea ce privește calitatea materiilor prime și a materialului biologic.

De asemenea, în experimentul 2 valorile coeficientului de conversie energetică la produs are valori de regulă mai mici decât în experimentul 1. În ipoteza că toate măsurătorile sunt corecte, acest lucru indică faptul că în această biosinteză se formează pe lângă produsul dorit și alți produși.

În experimentul 1, suma coeficienților energetici pentru produs și căldură depășește 100% la finalul procesului. Acest lucru se datorează probabil sărăcirii mediului de cultură spre finalul fermentației, adică apariției unui nutrient limitativ pentru producția biomasei.

Dacă viteza de evoluție a căldurii este mai mare decât valoarea obișnuită (experimentul 2 față de experimentul 1) acest lucru sugerează faptul că nutrienții inițiali, alții decât monozaharidele provenite din hidroliza amidonului sunt convertiți la alți produși, a căror concentrație nu este măsurată. Concordanța bună a coeficienților energetici din experimentul 1 arată că biosinteza este "curată".

Concluzii

Bilanțul de masă și energie în biosinteză întocmit pe baza principiului continuității masei și energiei este deosebit de util în analiza rezultatelor experimentale ale unui proces de biosinteză cu formare de produs, cum este biosinteza bacitracinei.

Valorile măsurate ale biomasei, produsului, biosintezei, ale vitezelor de consum ale oxigenului, de degajare a căldurii și a CO_2 sunt elemente de bază în analiza conversiei energetice a substratului la produs de biosinteză, biomasă și căldură pe baza unor bilanțuri de electroni, cunoscut fiind faptul că reacțiile biochimice sunt reacții redox.

Această metodă de analiză a procesului, care este în prezent mai puțin utilizată, este aplicabilă în special când se folosesc amestecuri de nutrienți.

Compararea valorilor coeficienților de conversie energetică obținute utilizând câteva variante de calcul (din biomasă, produs de biosinteză, căldură, biomasă, produs de biosinteză, oxigen consumat, biomasă, produs de biosinteză, CO_2 degajat) permite identificarea unor erori de măsurare și a metodelor de măsurare mai puțin reproductibile. De asemenea, face posibilă alegerea unui substrat potrivit și a condițiilor de biosinteză astfel încât conversia la produs de biosinteză să fie maximă.

Metoda bilanțului de masă și energie facilitează înțelegerea unor probleme cu caracter ingineresc ale procesului de biosinteză a unui produs și mărește șansele de creștere a productivității.

Bibliografie

1. MINKEVICH, I.G. și EROSHIN, V.K., Folia Microbiol., **18**, 1973, p. 376
2. ERICKSON, L.E., MINKEVICH, I.G. și EROSHIN, V.K., Biotechnol. Bioeng., **20**, 1978, p. 1595
3. ERICKSON, L.E., SELGA, S.E. și VIESTURS, U.E., Biotechnol. Bioeng., **20**, 1978, p. 1632
4. SWARTZ, J.R., "Comprehensive Biotechnology. The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry Agriculture and Medicine", Ed. Murray Meo-Young, **2**, Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Frankfurt, 1985, p. 299
5. WANG, H.Y., MOU, D.G. și SWARZS, J.R., Biotechnol. Bioeng., **18**, 1976, p. 1811
6. MUNROE, H.N. și FLECCK, A., "Methods of Biochemical Analysis", Interscience, New York, **14**, 1966, p. 113
7. *** AOAC Official Methods of Analysis, **1**, p. 444
8. ALFORD, J.S., Biotechnol. Bioeng., **20**, 1978, p. 1873
9. TUFILLE, C.M. și PINHO, F., Biotechnol. Bioeng., **12**, 1970, p. 849
10. KARGI, F. și MOO-YOUNG, M., "Comprehensive Biotechnology, The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine", Ed. Murray Moo-Young, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Frankfurt, 1985, p. 5

Intrat în redacție: 22.I.1992

SILVIA CURTEANU
ȘTEFAN UNGUREANU

Aplicații ale analizei de sensibilitate în modelarea matematică

C.Z.: 517 : 66. 023

This paper represents a review of the applications of sensitivity analysis in the mathematical modelling, trying a delimitation between the theoretical and practical aspects in the field.The qualitative results got by the use of sensitivity analysis in the stages of modelling and experimenting some chemical reactors are presented, without describing the calculation methodology.

Cunoașterea completă a unui sistem chimic presupune stabilirea modului și gradului în care variațiile parametrilor influențează comportarea lui. În esență, dacă mici variații ale parametrilor sistemului afectează semnificativ evoluția acestuia, se apreciază că sistemul este "sensibil" față de parametrii considerați.

Din punct de vedere cantitativ, aprecierea sensibilității se poate face utilizând funcția(coeficientul) de sensibilitate, S_α^Ω, ce exprimă gradul în care variațiile mici ale unei mărimi independente α influențează valorile unei mărimi dependente, Ω:

$$S_\alpha^\Omega = \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} \tag{1}$$

Analiza generală de sensibilitate (AGS) cuprinde:

1. Analiza sensibilității elementare sau directe (ASE);
2. Analiza sensibilităților derivate (ASD);
3. Analiza sensibilităților speciale (ASS).

Definirea acestor categorii ale AGS este detaliată în [1].

Metodele matematice de calcul al funcțiilor de sensibilitate diferă între ele, în ceea ce privește complexitatea, după tipul modelului studiat. Astfel, modelele matematice, și deci și sistemele, pot fi deterministe și stohastice. În ambele cazuri, abordarea se poate realiza în coordonate spațiu și /sau timp, iar parametrii pot fi constanți sau variabili.

Bineînțeles că sistemele temporale se pot constitui ca un tip particular al sistemelor în coordonate spațiu-timp, dar se tratează separat, deoarece ele formează clasa cea mai cunoscută și studiată din punct de vedere al analizei de sensibilitate.

Ca tipuri speciale de funcții de sensibilitate se folosesc sensibilități structurale, sensibilități ale particularităților sistemului, sensibilități ale modelului în raport cu componentele ce lipsesc din model, sensibilități ale datelor experimentale.

În figura 1 este schematizat conținutul analizei generale de sensibilitate.

Coeficienții de sensibilitate - elementari, derivați sau speciali - pot fi de ordinul I, II sau mai mare. Coeficienții de ordinul I sunt cei mai utili aplicațiilor practice.

În studiul sistemelor, analiza de sensibilitate se utilizează în fazele de modelare, proiectare, exploatare, optimizare sau analiză de stabilitate.

Ing. SILVIA CURTEANU, dr.ing. ȘTEFAN UNGUREANU, Institutul Politehnic Iași, Facultatea de Chimie Industrială

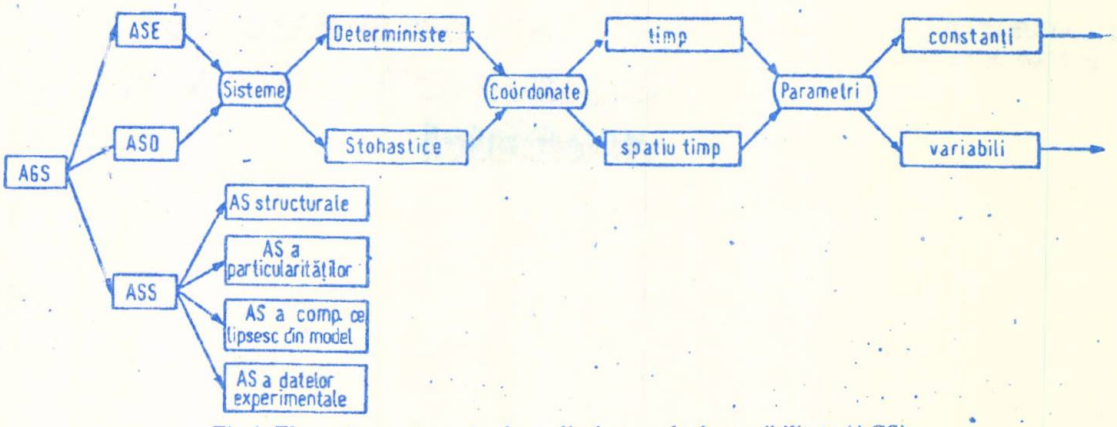


Fig.1. Elemente componente ale analizei generale de sensibilitate (AGS)

Analiza de sensibilitate şi modelarea matematică

Modelarea matematică a devenit un instrument deosebit de puternic în diverse domenii ale ştiinţei şi ingineriei.

Modelarea matematică nu implică folosirea analizei de sensibilitate, în timp ce analiza de sensibilitate nu poate fi realizată fără modelare. Se ştie, de asemenea, că modelarea matematică a proceselor reale întâmpină o serie de dificultăţi legate de corelarea nivelelor macro şi microscopic, de numărul mare al parametrilor şi proceselor, ce ar trebui luate în considerare, de metodele de rezolvare ale sistemelor de ecuaţii obţinute, adesea numeroase şi complicate. Analiza de sensibilitate oferă un ajutor preţios în simplificarea sau completarea, validarea, interpretarea şi utilizarea modelelor.

În multe cazuri, interpretările fizice ale rezultatelor obţinute printr-o analiză de sensibilitate rezolvă o parte din probleme de incertitudine, cu care se confruntă modelul. Implementarea modelelor numerice presupune execuţia programului pentru mai multe valori ale parametrilor ce caracterizează sistemul fizic. Într-un anumit sens, aceasta reprezintă o analiză rudimentară de sensibilitate.

A obţine informaţii complete despre sistemul studiat sau chiar despre clasa căreia acesta îi aparţine, înseamnă a studia influenţa parametrilor, ce variază pe întreg spaţiul caracteristic [2].

Pentru a evidenţia corelaţia modelară matematică - analiză de sensibilitate, se iau în considerare câteva aspecte generale din tehnica modelării.

Parametrii $\bar{q}$ sunt definiţi [1] în funcţie de modelul sistemului, iar mărimile de ieşire pot fi generate de model (sunt rezultatul soluţionării ecuaţiilor modelului) sau pot rezulta dintr-un experiment real. Aceste mărimi de ieşire, $\bar{w}$ sau aşa-numitele observabile, sunt reprezentate de variabilele de stare, $\bar{x}$ şi de variabilele de ieşire, $\bar{y}$.

Figura 2 reprezintă corelaţia între modelarea matematică, analiza de sensibilitate şi experiment. Linia verticală punctată din figură indică o separare între aspectele teoretice şi cele experimentale ale problemei. Fără a se considera o separare netă, discuţia ce urmează va ţine cont de această delimitare [3].

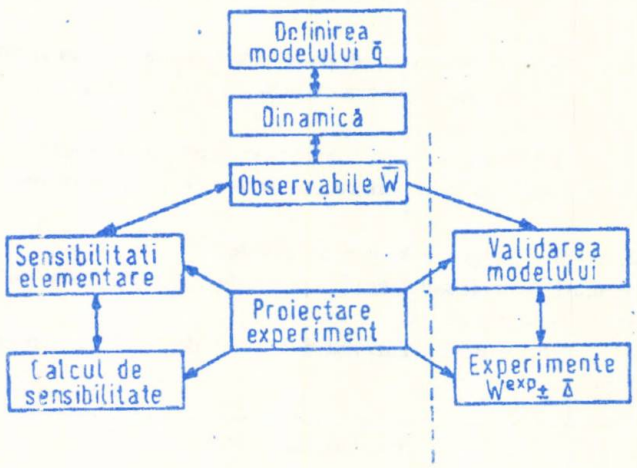


Fig.2. Corelaţia între analiza de sensibilitate, modelarea matematică şi experiment

Aspecte teoretice ale utilizării analizei de sensibilitate în modelarea matematică

Definirea modelului matematic presupune precizarea parametrilor $\overline{q}$, respectiv a relațiilor dintre aceștia. Soluția ecuațiilor modelului, reprezentată de observabilele $\overline{w}$, descrie evoluția în timp a sistemului studiat ("dinamica" acestuia) (fig.2).

Intervenția analizei de sensibilitate ca instrument al modelării și identificării sistemelor poate fi urmărită, în principiu, pe următoarele direcții:

1.Aprecierea importanței elementelor care au fost luate în considerare de model;

2. Determinarea preciziei necesare modelului și a posibilităților de simplificare a acestuia;

3. Compararea modelelor și alegerea, din mai multe variante posibile, a celei optime.

1. În elaborarea unui model matematic nu se pot lua în considerare toate mărimile și corelațiile dintre ele. Avându-se în vedere, de la caz la caz, criterii de precizie sau simplitate, modelul unui sistem nu poate fi o copie fidelă a realității. De aceea, o problemă importantă în modelarea matematică constă în a aprecia cât de complet este un model și cât de importante sunt, în cazul utilizării lui, elementele care lipsesc din model.

În practică, răspunsul la această problemă este încă necunoscut. Totuși în anumite cazuri, se poate obține un răspuns parțial, calculând funcțiile de sensibilitate ale stării sau ieșirii în raport cu componentele care lipsesc din model [2].

Modelarea începe, în particular, prin asamblarea unei liste lungi de procese fizice potențiale însoțite de expresiile sau ecuațiile lor matematice. Chiar în cazul celor mai simple probleme, această listă poate fi prea lungă pentru a o lua în considerare în totalitate în procesul de modelare; inevitabil, se alege un model simplificat, care se testează și se evaluează. Dacă rezultatele obținute pe model se abat apreciabil de la datele experimentale, se poate face o estimare a incertitudinii modelului datorată lipsei componentelor, care nu au fost luate în considerare la modelare.

Pentru a face această estimare, trebuie să fie satisfăcute două condiții: mai întâi este necesară o listă completă de procese fizice și chimice posibile; apoi, variabilele dependente corespunzătoare acestor procese adiționale trebuie să existe deja în modelul originar (de exemplu, o reacție care necesită sau produce specii noi nu poate fi admisă pe listă) [3].

Considerând aceste condiții îndeplinite, se pot calcula coeficienții de sensibilitate în raport cu parametrii, care lipsesc din model.

Într-un sens general, modelul originar simplificat conține acești parametri, dar ei intervin cu valoare nominală zero. Aceasta nu înseamnă că și gradienții lor sunt nuli. Așadar, se poate aplica analiza sensibilității elementare, care utilizează numai gradienții respectivi, pentru a obține funcții de sensibilitate elementară. Valorile numerice ale acestor funcții - ca mărime și semn - reprezintă indicații despre importanța în model a componentelor studiate.

2. În modelarea matematică a sistemelor, analiza generală de sensibilitate constituie un mijloc pentru determinarea preciziei necesare modelului și a simplificării acestuia.

Parametrii în raport cu care starea sau ieșirea sistemului prezintă o sensibilitate redusă în comparație cu alți parametri, pot fi luați în considerare de model cu valori constante determinate cu precizie mică, ceea ce contribuie la scăderea cheltuielilor implicate de modelare și identificare. Dacă însă variația unor parametri afectează considerabil soluția modelului (deci coeficienții de stabilitate corespunzători au valori semnificative), acești parametri trebuie determinați cu precizie. Analiza de sensibilitate parametrică apreciază, nu numai calitativ, ci și cantitativ, efectul variației parametrilor asupra ieșirilor din model.

După cum se știe, modelul matematic al unui sistem chimic este realizat din modelele matematice ale diferitelor subsisteme componente. Pentru cele mai multe aparate și procese din industria chimică există atât modele simplificate, de precizie redusă, cât și modele foarte precise, dar complicate, cu calcule dificile. Alegerea modelelor de precizie ridicată poate duce la un model general exagerat de complicat, a cărui utilizare implică cheltuieli mari.

Analiza de sensibilitate a modelului general în raport cu toți parametrii permite detectarea subsistemelor pentru care modelele luate în considerare pot fi de precizie mai mică decât a altora [4]. Astfel, parametrii respectivi (modelele parțiale corespunzătoare) pot fi considerați constanți, realizându-se în acest fel o îmbinare a principiilor, simplitate și precizie.

Proiectarea viitoarelor experimente poate fi optimizată, dacă se ține cont de parametrii în raport cu care sistemul studiat este sensibil.

3. Un model matematic se alege ca optim, din mai multe variante (modele) posibile folosind, de

exemplu, analiza de sensibilitate în raport cu o serie de parametri prin care modelele diferă între ele [5].

De obicei, soluția optimă este sensibilă nu numai la nesiguranța în determinare sau variațiile parametrilor procesului, ci și la alegerea modelului pentru proces. Ținând cont și de faptul că pentru simulare și optimizare sunt necesare modele mai complicate, datorită preciziei impuse acestora, este mai eficientă evaluarea sensibilității soluției optime la alegerea modelului procesului, decât rularea repetată a ecuațiilor de modelare.

Această problemă este conceptual diferită de sensibilitatea parametrică, deoarece se schimbă relațiile procesului și nu parametrii. Cu alte cuvinte, este manevrat modelul în întregime, și nu modele ale subsistemelor componente.

Analiza de sensibilitate în raport cu componentele, ce nu au fost luate în considerare, parametrică sau de alegere a modelului optim (1-3), reprezintă posibilități diferite de a aprecia precizia și simplitatea modelului matematic al unui preoces. În funcție de sistemul studiat și scopul propus, analiza de sensibilitate poate fi practicată în diverse variante, în cadrul aceluiași studiu putându-se aplica o variantă de calcul sau mai multe.

Rolul analizei de sensibilitate experimentale în modelarea matematică

Sensibilitățile experimentale, definite în variantele elementare sau derivate, se referă la observabilele măsurate. Aceste sensibilități pot fi utile modelării matematrice în următoarele direcții:

1. Detectarea parametrilor modelului, care sunt puternic afectați de perturbarea datelor;
2. Selectarea, dintr-un grup de noi observabile posibile, a aceleia care ar trebui măsurată;
3. Estimarea erorilor și a propagării lor în cercetările experimentale.

1. Utilizarea sensibilităților experimentale în detectarea parametrilor modelului, care sunt puternic afectați de perturbarea datelor, se referă la parametrii de intrare în model, care răspund puternic la variația unor ieșiri experimentale. Analiza de sensibilitate poate sugera respingerea unor măsurători afectate de erori sau faptul că asupra observabilelor selectate sunt necesare experimente mai multe și mai precise. Parametrii cu sensibilitate mai mare necesită măsurători precise [6].

2. Contribuția analizei de sensibilitate la selectarea, dintr-un grup de noi observabile posibile a aceleia care ar trebui măsurată se dovedește utilă în încercarea de a urmări efectul unui anumit set particular de parametri de intrare.

Sensibilitățile derivate obținute prin combinarea mărimilor de ieșire din model și din experiment au consecințe importante în planificarea experimentelor. Problema care se pune în acest caz se referă la variabilele $\overline{w}$, care ar mai trebui măsurate pentru a maximiza informația de sensibilitate referitoare la parametrii de intrare în model, $\overline{p}$. Se folosesc astfel sensibilitățile derivate observabile-observabile, găsindu-se, prin intermediul acestor cantități, acele observabile care sunt mai puțin dependente de cele măsurate, $\overline{w}^e$ și care sunt importante în planificarea experiențelor.

Totodată, pentru calculul de sensibilitate, parametrii bine definiți ar putea fi eliminați din $\overline{p}$, ceea ce permite orientarea cu precădere asupra observabilelor noi, care furnizează informații utile despre parametrii imprecis definiți [6].

3. Analiza de sensibilitate poate fi utilizată pentru a estima devierile parametrilor, ce provin din erori de măsurare, erori de calcul sau din diferența dintre observabilele experimentale și cele calculate din model [7,8]. De altfel, numeroase aplicații ale teoriei de sensibilitate sunt legate de problema estimării erorilor și a propagării lor în cercetările experimentale implicate de modelarea matematică și de identificarea sistemelor [2].

De exemplu, valorile parametrilor cinetici obținute experimental sunt inerent afectate de erorile ce însoțesc determinările de laborator. O estimare numai a acestor erori nu este suficientă deoarece corelațiile dintre mărimile măsurate și valorile parametrilor de calculat pot fi deseori foarte complexe. În aceste cazuri, problema se rezolvă combinând datele experimentale corespunzătoare cu un model matematic, care conține parametrii căutați. Acești parametri vor trebui "potriviți" datelor procesului.

Aplicații

Priestley [9] a studiat influența incertitudinii parametrice asupra performanțelor unui reactor cu pat fix, apreciind cantitativ, printr-un calcul al coeficienților de sensibilitate, contribuția acestor parametri. Parametrii, ce apar în model, au fost clasificați în: parametri cinetici, parametri de transport și parametri de operare (exploatare și proiectare).

În urma calculul de sensibilitate realizat pentru patru situații corespunzătoare unor condiții de operare diferite, s-au formulat următoarele concluzii:

Valorile descrescătoare ale coeficienților de sensibilitate ai temperaturii axiale în raport cu parametrii: energia de activare, constanta vitezei de reacție, conductivitatea termică radială, căldura de reacție, ordinul de reacție, coeficientul de transfer de căldură la perete, coeficientul de transfer de masă fluid-particulă, demonstrează faptul că influența parametrilor enumerați asupra procesului este din ce în ce mai mică, în ordinea citată.

Parametrii în raport cu care temperatura prezintă sensibilitatea cea mai ridicată sunt parametrii cinetici împreună cu conductivitatea termică radială. De aceea, acești parametri trebuie determinați cu precizie

Combinând analiza de sensibilitate cu o analiză statistică, s-a dedus că parametrii transferului radial de căldură și coeficientul de transfer de caldură la perete contribuie în proporție de 53% la variația totală a temperaturii masei de reacție, parametrii cinetici cu 46%, iar parametrii transferului de căldură și de masă fluid-particule cu numai 1%.

Analiza de sensibilitate a fost aplicată modelului unui reactor continuu cu amestecare perfectă, neizoterm, de producere a hexaminei [10-13], model verificat experimetal [6] și care se pretează la o comandă optimală [14].

Valorile cele mai mari ale sensibilităților indică parametrii cei mai importanți din punct de vedere al sensibilității, deci cei care trebuie cunoscuți(măsurați) cu precizie. Se impun îndeosebi măsurători precise asupra energiei de activare, factorului de frecvență sau asupra coeficienților, ce desemnează dependența căldurii de reacție de temperatură.

Analiza sensibilității parametrice a unui reactor discontinuu de polimerizare prin radicali liberi a metacrilatului de metil [15] arată precizia cu care trebuie făcute estimările parametrilor cinetici, pentru ca modelul să fie util. Se dovedește astfel ajutorul pe care analiza de sensibilitate îl oferă modelării matematice.

Stabilirea valorilor numerice ale parametrilor cinetici prin tehnici experimentale este afectată de incertitudini. Această situație impune determinarea gradului în care nesiguranța cu care sunt calculate valorile parametrilor cinetici influențează asupra traiectoriilor mărimilor de stare (concentrația inițiatorului, conversia monomerului) și a mărimilor de calitate (momente ale distribuției masei moleculare). De asemenea, prezintă un interes deosebit sensibilitatea reactorului de polimerizare la modificarea temperaturii.

Diagramele din figurile 3 și 4 reprezintă sensibilitatea adimensională a conversiei monomerului și a momentului distribuției masei moleculare în raport cu parametrii. S-a recurs la forma adimensională a funcțiilor de sensibilitate, deoarece acestea permit o comparare a influenței parametrilor. Valori pozitive ale funcției de sensibilitate arată că o variație pozitivă a parametrului considerat determină o creștere a variabilelor de stare, iar valori negative ale funcției de sensibilitate arată că o variație pozitivă a parametrului respectiv are ca efect o scădere a valorilor variabilei de stare.

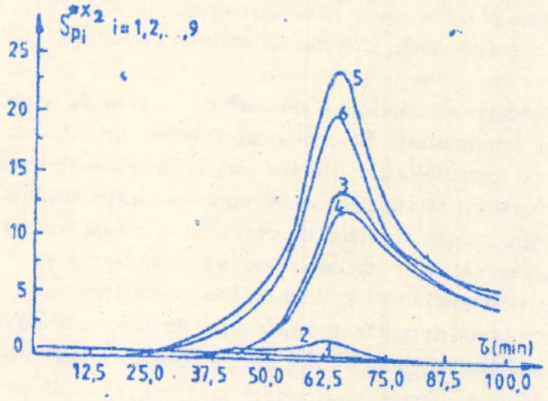


Fig.3 Sensibilitatea adimensională a conversiei monomerului x_2, în raport cu parametrii:

1- $S^{*x_2}_{p_1}$, $S^{*x_2}_{p_2}$, $S^{*x_2}_{p_8}$, $S^{*x_2}_{p_9}$, 2- $S^{*x_2}_{p_3}$, 3- $S^{*x_2}_{p_4}$,

4 - $S^{*x_2}_{p_5}$, 5 - $S^{*x_2}_{p_6}$, 6 - $S^{*x_2}_{p_7}$;

p_1 - constanta vitezei de descompunere a inițiatorului; p_3 - $(k_p)^2/k_{td}$, k_p - constanta vitezei de propagare; k_{td} - constanta vitezei de terminare; p_3, p_4, p_5, p_6, p_7, p_8, p_9 - parametri ai funcției de gel; τ - timpul

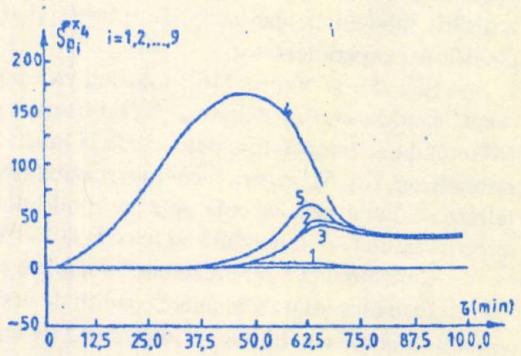


Fig.4. Sensibilitatea adimensională a momentului de ordinul al doilea al distribuției maselor moleculare, x_4, în raport cu parametrii:

1- $S^{*x_4}_{p_i}$ i=1,2,3,8,9 ; 2- $S^{*x_4}_{p_4}$; 3- $S^{*x_4}_{p_5}$;

4- $S^{*x_4}_{p_6}$; 5- $S^{*x_4}_{p_7}$

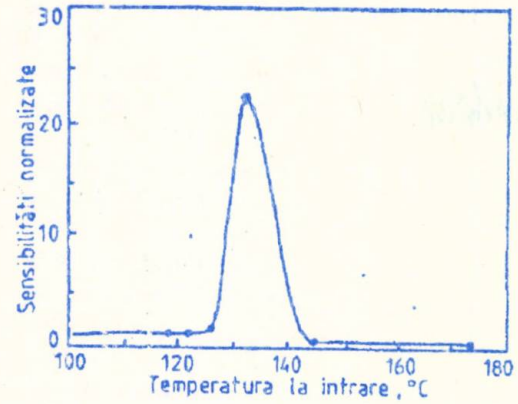


Fig.5. Sensibilitatea adimensională a temperaturii catalizatorului în raport cu temperatura la intrare în reactor, obţinută prin calcule aplicate modelului

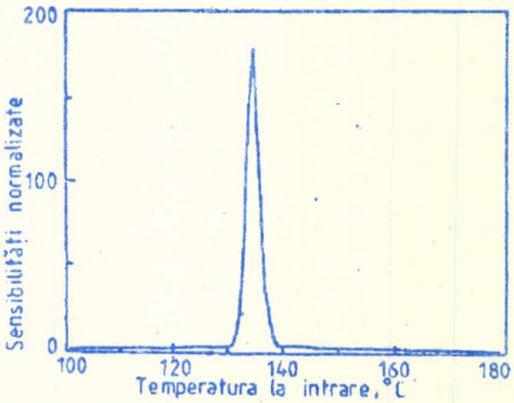


Fig.6. Sensibilitatea adimensională a temperaturii catalizatorului în raport cu temperatura la intrare în reactor, obţinută experimental

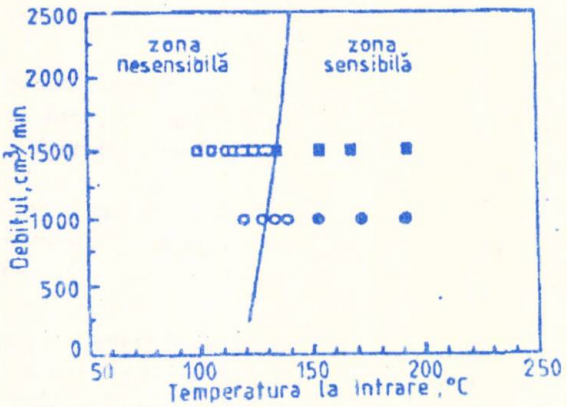


Fig.7. Delimitarea zonei de sensibilitate parametrică maximă

Calculul de sensibilitate aplicat reactorului discontinuu de polimerizare a metacrilatului de metil arată că starea sistemului şi mărimile de calitate ale procesului sunt foarte sensibile la variaţiile parametrilor, în special când polimerizarea se realizează cu o autoaccelerare a vitezei de reacţie. Cantitativ, în domeniul conversiei în care constantele vitezelor devin controlate de difuzie, mărimile de stare şi de calitate pot varia de la 0 la 150% ca rezultat al perturbaţiilor mici ale parametrilor cinetici. În particular, momentul de ordinul al doilea al distribuţiei masei moleculare şi conversia monomerului sunt foarte sensibile în modificarea parametrilor funcţiei de gel.

Dacă în literatură există multe studii teoretice referitoare la sensibilitatea parametrică, studii experimentale sunt, relativ, puţine. Analiza de sensibilitate se poate folosi în diverse etape ale elaborării şi utilizării modelului, dar poate fi aplicată şi datelor experimentale, dovedindu-se utilă modelului sau planificării experimentelor.

Bauman şi Varma [16], folosind ca exemplu oxidarea monoxidului de carbon cu oxid de cupru drept catalizator, au obţinut, experimental, profilul temperaturii în reactorul tubular de oxidare. Măsurându-se temperatura petei calde la mici variaţii ale temperaturii de intrare s-a obţinut sensibilitatea normalizată (fig.5). Figura 6 conţine sensibilitatea temperaturii catalizatorului în raport cu temperatura de intrare obţinută prin calcule aplicate modelului, pentru condiţii identice cu cele în care a fost realizat experimentul. Curba prezintă un maxim la 134°C, cu numai câteva grade mai mult ca cel din figura 6.

Concordanţa dintre rezultatele teoretice şi cele experimentale a fost declarată satisfăcătoare.

Este bine ştiut că în unele condiţii de operare, comportarea reactoarelor chimice devine sensibilă la variaţii mici ale condiţiilor de intrare sau ale unor caracteristici fizico-chimice ale sistemului. În astfel de cazuri, se spune că reactorul operează în regiunea de sensibilitate parametrică maximă, sau, simplu, reactorul "ambalează" [17-21].

Aplicarea analizei de sensibilitate modelului sau datelor experimentale în cazul unor astfel de reactoare este deosebit de importantă, deoarece funcţionarea stabilă a reactorului presupune evitarea acestei zone de sensibilitate parametrică maximă.

În figura 7 este marcată, în urma aplicării criteriului general de sensibilitate reactorului tubular de oxidare catalitică a monoxidului de carbon [16], regiunea de sensibilitate parametrică maximă. Datorită incertitudinilor de estimare a unor parametri, delimitarea celor două zone nu este netă.

Utilizând informaţii de sensibilitate, modelarea, proiectarea sau exploatarea corectă a unor astfel de

reactoare necesită numai câteva studii experimentale, orientate spre obținerea valorilor unor parametri, ce vor putea fi utilizați într-un domeniu larg de condiții experimentale.

Concluzii

Analiza de sensibilitate poate contribui cu numeroase informații calitative și cantitative în diferitele etape ale studiului și utilizării unui sistem chimic: modelare, proiectare, exploatare, optimizare.

În modelarea matematică, calculul funcțiilor de sensibilitate intervine în simplificarea, completarea, validarea, interpretarea sau alegerea modelelor.

Din punct de vedere teoretic, analiza de sensibilitate permite evaluarea modelului matematic, proiectarea și înlocuirea experimentelor prin aprecierea importanței parametrilor modelului, determinarea preciziei unui model sau alegerea modelului optim.

Sensibilitățile experimentale pot fi utile modelării matematice în următoarele direcții: identificarea parametrilor sensibili, stabilirea unor măsurători potențiale sau estimarea erorilor și a propagării acestora.

Diversele aspecte enumerate - teoretice sau experimentale - pot fi abordate practicând diferite tipuri de analiză de sensibilitate, respectiv calculând funcții de forma (1) în care, mărimile ce intervin(α, Ω) pot fi : variabile de stare, variabile de decizie, parametri, mărimi de ieșire (observabile), coordonate spațiale sau temporale, calculate din model sau măsurate experimental.

Bibliografie

1. UNGUREANU,S. și CURTEANU,S., Rev.Chim., (București), **43**, nr.9, 1992, p.571
2. RABITZ,H., Comunicare personală, 1986, p.47
3. RABITZ,H., Proceeding of the summer computer simulation Conference, Vancouver, Canada, 1983
4. UNGUREANU,S. și CURTEANU,S.,Comunicare la simpozionul "Progrese și perspectrive în fabricarea fibrelor chimice", Piatra Neamț, 1988
5. GANESH,N. și BIEGLER,L.T., A.I. Ch. E. J., **33**, nr.2, 1987, p.282
6. ENO,L., BEUMEE,J.G.B., și RABITZ,H., Appl. Math. Comp., **16**, 1985, p.153
7. PADMANABHAN,L. și BANKOFF,S.G., Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 833
8. PADMANABHAN,L. și BANKOFF,S.G., Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 1047
9. PRIESTLEY A.J. și AGNEW, J.B., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dvl., **14**, nr.2, 1975, p.171
10. UNGUREANU,S. și PETRILA,C., Rev .Chim. (București), **32**, nr.11, 1981, p.1088
11. UNGUREANU,S., "Handbook of Heat and Mass Transfer", Gulf Publishing Co., Houston, London, Paris, Tokyo, 1989, p.1083
12. UNGUREANU,S., PETRILA,C. și CURIEVICI,I., Mem. Sect. St., Acad. Română, ser. IV, **5**, 1982, p.267
13. UNGUREANU,S., "Sensibilitatea sistemelor dinamice", Ed.Tehnică, București, 1988
14. UNGUREANU,S. și PETRILA,C., Rev. Chim. (București), **25**, nr.4, 1985, p. 693
15. THOMAS,I.M și KIPARISSIDES, C., J. Appl. Polym. Sci., **29**, 1984, p.2194
16. BAUMAN,E. și VARMA, A., Chem. Eng. Sci., **45**, nr.8, 1990, p. 2133
17. BILOUS, O și AMUNDSON,R., A. I. Ch. E. J., **2**, nr.1, 1975, p.117
18. MORBIDELLI,M. și VARMA,A., A. I. Ch. E. J. 1986
19. EMIG,G., HOFMANN, H. și FIAND,U., Chem. Eng. Sci., **35**, 1980, p.249
20. MORBIDELLI,M. și VARMA,A., A. I.Ch. E. J., **28**, 1982, p.705
21. MORBIDELLI,M. și VARMA,A., Chem.Eng. Sci., **43**, 1988, p.91

Intrat în redacție : 4 V 1993

COSTEL SÂRBU
VICTOR LITEANU

Regresie robustă şi rezistenţă ponderată

C.Z.: 545. 8

A more general robust and resistant weighed method is described and compared with conventional ordinary and weighed least squares and robust regression. Applications of these different methods to the relevant data sets demonstrate that the performance of the procedure proposed in this paper exceeds that of ordinary least squares method and equals, often even exceeds, that of weighed or robust methods.

Chimia analitică cantitativă se bazează pe date experimentale obţinute din măsurarea exactă a unor mărimi fizice sau chimice măsurabile. Prelucrarea şi interpretarea datelor analitice se face în primul rând pe baza relaţiilor stoichiometrice simple şi a constantelor de echilibru. În cazul metodelor instrumentale de analiză, cantitatea unui component se calculează din măsurarea unei proprietăţi fizice măsurabile, care se găseşte într-o relaţie cantitativă directă cu masa sau concentraţia componentului respectiv.

Corelarea, modelarea sau formularea unei relaţii cantitative a răspunsului măsurat pe baza concentraţiei analitului constituie domeniul calibrării. Calibrarea răspunsului unui instrument reprezintă o cerinţă fundamentală pentru toate metodele de analiză instrumentală. În termeni statistici, calibrarea se referă la stabilirea unei relaţii predictive între variabila controlată sau independentă (de exemplu concentraţia unui standard) şi răspunsul instrumentului. Procedeul obişnuit de a rezolva această problemă se bazează pe metoda celor mai mici pătrate neponderată [1-5]. Metoda celor mai mici pătrate obişnuită (MCMMPO) consideră distribuţia erorilor independente normală şi variaţia uniformă (homoscedasticitate). Mult mai frecvent în practică, totuşi, este cazul eteroscedastic, când erorile în direcţia y sunt dependente de concentraţie.

În mod obişnuit, în practică, însă, forma actuală a funcţiei de distribuţie a erorilor şi variaţia acesteia nu se cunosc, de aceea este necesar să se investigheze consecinţele privind justeţea rezultatelor atunci când condiţiile menţionate mai sus nu sunt îndeplinite. În general, metoda celor mai mici pătrate nu duce la o estimare cu cea mai mare verosimilitate. În ciuda faptului că metoda celor mai mici pătrate nu este cea mai optimă, există o justificare matematică privind folosirea acesteia în cazurile când condiţiile impuse sunt aproximativ îndeplinite. În particular, teorema Gauss-Markov stabileşte că, dacă erorile sunt aleatoare şi necorelate, metoda celor mai mici pătrate realizează cea mai bună estimare nedeplasată a parametrilor; aceasta însemnând că, dintre toate funcţiile lineare posibile pentru fiecare parametru, funcţia celor mai mici pătrate este cea pentru care varianţele parametrilor sunt cele mai mici [6].

Cu toate acestea, dacă marginile distribuţiilor erorilor experimentale conţin o proporţie semnificativ mai mare decât aria totală corespunzătoare marginilor distribuţiei Gauss, "cea mai bună estimare lineară" nu poate fi cea mai bună şi de aceea va exista un alt procedeu în care parametrii sunt funcţii nelineare ale datelor experimentale, care dau varianţe mai mici pentru parametrii estimaţi decât realizează metoda celor mai mici pătrate. Aceste metode sunt cunoscute sub numele de metode robuste şi rezistente.

Un procedeu statistic se spune că este robust, dacă este capabil să ofere estimaţii ale parametrilor cu

Conf.dr.chim.COSTEL SÂRBU, chim.VICTOR LITEANU, Universitatea "Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

varianţe foarte apropiate de varianţa minimă pentru un larg domeniu de distribuţie al erorilor. Metoda celor mai mici pătrate este foarte sensibilă la efectul reziduurilor mari, astfel încât, dacă diferenţele între datele observate şi cele prezise de model sunt mari, rezultatele vor fi distorsionate. De aceea metoda celor mai mici pătrate nu este o metodă robustă.

Un procedeu statistic se spune că este rezistent, dacă este insensibil la prezenţa sau absenţa unui subset mic de date; în particular, aceasta se aplică în cazul acelor date care se abat în mod grosolan de restul datelor (outliers). Această anomalie are diferite cauze. Cel mai adesea, aceasta se datorează unor erori grosolane de măsurare sau unei modelări neadecvate a procesului de măsurare. Cu alte cuvinte, este vorba de erori sistematice care nu au fost considerate în experimentul respectiv [7].

Deşi există teste statistice adecvate privind testarea naturii erorilor şi performanţa ajustării modelului în chimia analitică, acestea sunt adesea ignorate şi multe rezultate publicate violează condiţiile impuse privind aplicarea metodei celor mai mici pătrate clasice [8,9].

În această lucrare se prezintă rezultatele unui studiu comparativ privind caracteristicile de performanţă ale unei metode ponderate mai simplă, mai robustă şi mai rezistentă, capabilă să depăşească dificultăţile menţionate mai sus.

Consideraţii teoretice

Fie N numărul de observaţii măsurate experimental, y_i, supuse erorilor întâmplătoare datorită preciziei finite a procesului de măsurare. Se consideră că fiecare observaţie este selectată la întâmplare dintr-o anumită populaţie, ce poate fi descrisă de o funcţie statistică cu o medie şi o varianţă bine definită. Se presupune, de asemenea, că valorile parametrilor modelului obţinut cu posibilitatea maximă vor reprezenta o bună estimare a valorilor adevărate ale acestor parametri, dacă modelul corespunde unei descrieri adecvate a realităţii fizice.

În mod explicit, se consideră că $y_i = M_i(x) + e_i$, unde $M(x)$ reprezintă funcţia model, iar e_i reprezintă erorile aleatoare distribuite după o funcţie de densitate de probabilitate, $f_i(x)$. În majoritatea cazurilor în chimia analitică, valoarea măsurată a unei mărimi nu depinde de celalalte valori ale aceleaşi mărimi şi nici de valorile altor mărimi diferite, astfel încât datele obţinute pot fi considerate necorelate, având o distribuţie comună dată de produsul distribuţiilor marginale individuale.

Funcţia de verosimilitate va căpăta în aceste condiţii următoarea formă:

$$L = \prod_{i=1}^{N} f_i[y_i - M_i(x)] \tag{1}$$

Deoarece f_i este funcţia densităţii de probabilitate, aceasta va fi întotdeauna mai mare sau egală cu zero şi de aceea va avea un logaritm real. Funcţia logaritmică este o funcţie monoton crescătoare de argumentul său, încât valoarea maximă a lui L va corespunde întotdeauna valorilor maxime ale lui $\ln(L)$, ceea ce duce la următoarea expresie:

$$\ln(L) = \sum_{i=1}^{N} (\ln) f_i[y_i - M_i(x)] \tag{2}$$

Gauss a considerat cazul în care distribuţia erorilor este gaussiană, adică

$$f_i(R_i) = (2\pi)^{-1/2}\sigma^{-1}\exp[-(1/2)(R_i/\sigma_i)^2] \tag{3}$$

unde : $R_i = [y_i - M_i(x)]$, şi σ_i^2 este varianţa observaţiei i. În acest caz relaţia (2) devine:

$$\ln(L) = -(1/2)\sum_{i=1}^{N}(R_i/\sigma_i)^2 - \sum_{i=1}^{N}\ln((\sigma_i) - (N/2))\ln(2\pi) \tag{4}$$

Termenul al doilea şi al treilea din ecuaţia (4) sunt independenţi de x. În aceste condiţii $\ln(L)$ va avea o valoare maximă când:

$$S = \sum_{i=1}^{N}(R_i/\sigma_i)^2 \tag{5}$$

va fi minimă.

Prin urmare, dacă distribuția erorilor va fi gaussiană și observațiile vor fi ponderate cu inversul varianțelor corespunzătoare, metoda celor mai mici pătrate va realiza cea mai bună estimare a parametrilor. Se poate observa astfel că metoda ponderată (MCMMPP) este mult mai generală decât metoda celor mai mici pătrate obișnuită (MCMMPO). Metoda MCMMPO este un rezultat particular în cazurile de homoscedasticitate, adică atunci când $\sigma_i = \sigma$.

În ultimii ani, multe lucrări apărute încearcă să determine ce proprietăți trebuie să îndeplinească o metodă de regresie pentru a fi robustă și (sau) rezistentă [9-15]. Trebuie subliniat că, dacă erorile sunt distribuite gaussian sau foarte aproape de aceasta, orice procedeu va da rezultate foarte apropiate de cele obținute prin metoda celor mai mici pătrate. Această concluzie sugerează că procedeul cel mai adecvat pentru cazurile cu valori mici ale reziduurilor va fi metoda celor mai mici pătrate. Deoarece slăbiciunea metodei celor mai mici pătrate constă în exagerarea valorilor mari ale reziduurilor, acestea trebuie diminuate (downweighted) sau poate chiar ignorate. Pentru cazurile valorilor intermediare ale reziduurilor procedeul va trebui să le trateze într-o manieră nuanțată (fuzzy) [16-18].

În ceea ce privește metoda celore mai mici pătrate ponderată prin inversul varianțelor există totuși câteva probleme. În primul rând, varianța datelor măsurată nu este în general cunoscută și chiar în cazurile cu multe măsurări repetate (5 sau 6) estimarea varianței nu este lipsită de erori. În al doilea rând, varianț determinată este cunoscută numai pentru standardele folosite la calibrare; prin urmare varianțele valorilor intermediare trebuie să fie obținute prin interpolare, folosind o funcție de pondere. Trebuie subliniat că, dacă estimarea varianței va fi eronată, atunci metoda celor mai mici pătrate ponderată poate duce la estimări ale parametrilor regresiei mai deplasați (biased) decât în cazul metodei celor mai mici pătrate obișnuită.

Considerând observația pertinentă privind forma funcției de ponderare, că în cele mai multe cazuri varianța variabilei y este proporțională mai degrabă cu x^2 decât cu x, se poate pune întrebarea dacă inversul lui x^2 nu ar putea fi un factor de ponderare cu "aceleași caracteristici ca și inversul varianței". În acest fel se poate înlocui factorul de ponderare w_i din expresiile pantei (6) și interceptiei (7) corespunzătoare metodei celor mai mici pătrate ponderate obișnuită cu $1/x^2$:

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i \sum_{i=1}^{N} w_i x_i y_i - \sum_{i=1}^{N} w_i x_i \sum_{i=1}^{N} w_i y_i}{\sum_{i=1}^{N} w_i \sum_{i=1}^{N} w_i x_1^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} w_i x_i \right)^2} \tag{6}$$

$$a_0 = \bar{y}_w - a_1 \bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i x_i^2 \sum_{i=1}^{N} w_i y_i - \sum_{i=1}^{N} w_i x_i \sum_{i=1}^{N} w_i x_i y_i}{\sum_{i=1}^{N} w_i \sum_{i=1}^{N} w_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} w_i x_i \right)^2} \tag{7}$$

unde:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i x_i}{\sum_{i=1}^{N} w_i}, \qquad \bar{y}_w = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i y_i}{\sum_{i=1}^{N} w_i}$$

sunt coordonatele centrului de greutate (x_w, y_w). După înlocuire în expresiile de mai sus se obțin expresiile (8) pentru pantă și (9) pentru intercepție, corespunzătoare metodei celor mai mici pătrate ponderată cu $1/x^2$:

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i^2} \sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{x_i} - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i} \sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{x^2 i}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i} - \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i} \right)^2} \tag{8}$$

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{x_i^2}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i^2}} - a_1 \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i^2}} \quad (9)$$

Este interesant de observat, de asemenea, că în acest caz coordonatele centrului de greutate au următoarele expresii:

$$\overline{x_{xw}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i^2}}; \qquad \overline{y_{xw}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{y_i}{x_i^2}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i^2}}$$

și că acesta din urmă se va situa mult mai aproape de originea sistemului de coordonate decât centrul de greutate corespunzător metodei celor mai mici pătrate obișnuită. Mai mult, deviațiile standard ale pantei și intercepțiile calculate cu ecuația (10) și respectiv (11) vor fi mult mai mici în cazul metodei propusă.

$$S_{a_i} = \frac{S}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} w_i (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{S}{\sqrt{N - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i^2}}}} \quad (10)$$

$$S_{a_0} = S \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i x_i^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i \sum_{i=1}^{N} w_i (x_i - \bar{x})^2}} = S \sqrt{\frac{N}{N \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i^2} - \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{x_i}\right)^2}} \quad (11)$$

În ultimele două ecuații s reprezintă abaterea standard a reziduurilor și a fost calculată în modul obișnuit folosind formula (12).

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}} \quad (12)$$

Rezultate și discuții

Pentru a ilustra caracteristicile de performanță ale metodei de regresie ponderată propusă în această lucrare, care va fi numită metoda celor mai mici pătrate generalizată (MCMMPG), se vor face referiri la câteva dintre cazurile cele mai relevante, analizate în literatura analitică în legătură cu superioritatea metodelor ponderate [19-21].

Exemplul 1

Lucrarea discutată de către Miller [19], privind regresia lineară, a urmărit în primul rând testarea semnificației intercepției a cărei valoare negativă și relativ ridicată (-0.418) este dificil de interpretat în cazul determinărilor fluorimetrice. În acest sens, aplicând metoda celor mai mici pătrate obișnuită, Miller a obținut rezultatele prezentate în tabelul 1 și concluzia că "probabil" intercepția nu diferă semnificativ de

zero. Această concluzie se baza pe faptul că intervalul de încredere al interceptiei ($a_o \pm ts_{ao}$) pentru probabilitatea 95% și N-2=5 grade de libertate, adică -0.418 ±1.946, include în mod clar și valoarea zero.

Aplicând metoda celor mai mici pătrate generalizată, s-au obținut rezultatele prezentate, de asemenea, în tabelul 1. Calculând intervalul de încredere pentru același nivel de semnificație (0.100± 0.000031) se observă ușor că, deși valoarea interceptiei a devenit pozitivă și mult mai mică, aceasta rămâne diferită de zero. Acest fapt ilustrează cele afirmate mai sus privind deplasarea centrului de greutate ponderat spre originea graficului și că, datorită importanței mai mari acordată punctelor mai apropiate de origine, dreapta de regresie ponderată va avea o intercepție foarte apropiată de primul punct al graficului (tabelul 1). În plus, regresia ponderată duce la o eroare standard a interceptiei mult mai mică, fapt ce permite detectarea unor abateri mai mici ale interceptiei atunci când acestea sunt în mod real prezente.

Exemplul 2

Pentru a ilustra avantajele metodei ponderate în cazurile de eteroscedasticitate în cartea lor de referință [20], Massart discută datele obținute la determinarea acidului naftionic prin cromatografie de lichide de înaltă performanță [22]. Ariile picurilor obținute în procesul de calibrare au fost ponderatre cu inversul varianței, $1/s_i^2$. Rezultatele de regresie calculate folosind această metodă ponderată, cât și metoda celor mai mici pătrate obișnuită sunt prezentate în tabelul 2, alături de rezultatele obținute aplicând metoda celor mai mici pătrate generalizată. Considerând trei probe necunoscute pentru care s-au măsurat ariile 10.000, 20.000 și respectiv 40.000, estimarea concentrațiilor necunoscute prin cele trei metode pe baza datelor din tabelul 2 duce la rezultatele arătate în tabelul 4. Aceste rezultate demonstrează cu elocvență că, în cazurile cu reziduuri mici, metoda celor mai mici pătrate obișnuită este la fel de puternică ca și metodele ponderate Acestea din urmă rămân, totuși, superioare din punctul de vedere al intervalelor de încredere și al testelor de semnificație referitoare, în primul rând, la semnificația interceptiei.

Exemplul 3

Ultimul exemplu se referă la recomandările făcute recent de către "Comitetul pentru Metodele Analitice" din cadrul "Societății Regale de Chimie" din Anglia (Analytical Methods Committee of Analytical Division, The Royal Society of Chemistry) privind cazurile de eteroscedasticitate [21]. Datele analizate și rezultatele obținute folosind ponderarea cu inversul varianței $w_i = s_i^{-2}$, sunt prezentate în tabelul 3 alături de cele corespunzătoare metodei celor mai mici pătrate obișnuită și respectiv metodei celor mai mici pătrate generalizată. Valorile corespunzătoare interceptiei și pantei obținute cu ajutorul celor două metode ponderate sunt practic identice și relativ diferite de cele furnizate de metoda celor mai mici pătrate obișnuită. Acest fapt apare cu pregnanță și din valorile estimate ale concentrației corespunzătoare unui semnal de 100, 1000 și respectiv 5000 (tabelul 4).

Mai mult, pentru a evalua linearitatea metodelor analizate apare o bună ocazie pentru a compara eficiența diferiților coeficienți de calitate (quality coefficient), QC, folosiți în chimia analitică în judecarea calității liniei de regresie (the goodness of fit). În acest sens în tabelele 1, 2 și 3 au fost trecute și valorile obținute pentru QC_1, calculat cu formula (12) [23].

$$QC_1 = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{\hat{y}_i} \right)^2}{N-1}} \quad \% \qquad (12)$$

unde y_i și $\hat{y}_i$ reprezintă răspunsurile măsurate în fiecare punct corespunzător datelor de calibrare și respectiv valorile calculate cu ajutorul modelului, N reprezentând numărul total de puncte. Coeficientul de calitate, QC_2, a fost calculat pentru cazul când valoarea estimată, $\hat{y}_i$, a fost înlocuită cu valoarea măsurată, y_i [24], și de asemenea QC_3 și respectiv QC_4 care se referă la înlocuirea numitorului, $\hat{y}_i$, în formula (12) cu media semnalului măsurat, $\bar{y}$, și respectiv cu media semnalului estimat, $\bar{\hat{y}}$, [25]. Cu cât valoarea coeficientului de calitate, QC, va fi mai mică, cu atât mai adecvat (mai bun) va fi modelul ales. Examinarea atentă a rezultatelor obținute confirmă afirmațiile făcute, pe de o parte, iar pe de altă parte ilustrează faptul că cei mai potriviți coeficienți de calitate privind caracteristicile de performanță ale dreptei de calibrare rămân coeficienții de calitate QC_1 și QC_2.

Tabelul 1

DATELE ANALITICE PRIVIND CALIBRAREA ÎN ANALIZA FLUORIMETRICĂ [19]

Concentrația, nM x_i	Fluorescența, unit. arbitrare y_i	Fluorescența estimativă		Reziduurile	
		y_{io}	y_{ig}	$y_i - \hat{y}_{io}$	$y_i - \hat{y}_{ig}$
0	0,1	-0,418	0,100	0,518	0,000
1	3,8	4,721	4,893	-0,921	-1,093
2	10,0	9,861	9,687	0,193	0,313
3	14,4	15,00	14,480	-0,599	-0,080
4	20,7	20,139	19,273	0,561	1,427
5	26,9	25,279	24,067	1,621	2,833
6	29,1	30,418	28,860	-1,318	0,239
Metoda MCMMPO	$a_0 = -0,418$ $a_1 = 5,139$		$S_{ao} = 0,757$ $Sa_1 = 0,210$	$QC_1 = 211,7$ $QC_2 = 51,4$	$QC_3 = 6,8$ $QC_4 = 6,8$
MCMMPG	$a_0 = 0,100$ $a_1 = 4,793$		$S_{ao} = 0,120$* $Sa_1 = 0,454$	$QC_1 = 12,9$ $QC_2 = 10,8$	$QC_3 = 9,2$ $QC_4 = 9,5$

*x10^{-4}, $\hat{y}_{io}$ se referă la metoda MCMMPO, iar $\hat{y}_{ig}$ la metoda MCMMPG

Tabelul 2

DATELE ȘI REZULTATELE STATISTICE PRIVIND ANALIZA ACIDULUI NAFTIONIC PRIN CROMATOGRAFIA DE ÎNALTĂ PERFORMANȚĂ [20]

Concentrația, x_i	Aria picului y_i	Aria estimată			$w_i = 1/s_i^2$
		y_{io}	$\hat{y}_{ip}$	$\hat{y}_{ig}$	
0,18	26,666	25,723	25,221	25,252	0,1406
0,35	50,651	49,482	48,667	48,228	0,0390
0,055	9,628	8,254	7,980	8,356	1,0788
0,022	4,634	3,642	3,429	3,897	4,6568
0,29	40,206	41,097	40,392	40,119	0,0619
0,15	21,368	21,531	21,083	21,197	0,2190
0,044	5,948	6,716	6,463	6,871	2,8266
0,028	4,245	4,480	4,256	4,708	5,5494
0,044	4,786	6,716	6,463	6,871	4,3657
0,073	11,321	10,769	10,463	10,790	0,7802
0,13	18,456	18,736	18,325	18,494	0,2936
0,088	12,865	12,866	12,532	12,818	0,6042
0,26	35,186	36,904	36,254	36,064	0,0808
0,16	24,245	22,928	22,462	22,549	0,1701
0,1	14,175	14,543	14,187	14,439	0,4977
Metoda MCMMPO	$a_0 = 0,567$ $a_1 = 139,76$		$S_{ao} = 0,476$ $S_{a1} = 2,904$	$QC_1 = 13,60$ $QC_2 = 12,39$	$QC_3 = 5,58$ $QC_4 = 5,58$
MCMMPG	$a_0 = 0,395$ $a_1 = 137,92$		$S_{ao} = 0,309$ $S_{a1} = 8,548$	$QC_1 = 14,13$ $QC_2 = 14,35$	$QC_3 = 17,81$ $QC_4 = 14,14$
MCMMPG	$a_0 = 0,924$ $a_1 = 135,16$		$S_{ao} = 0,023$ $S_{a1} = 0,440$	$QC_1 = 14,19$ $QC_2 = 11,79$	$QC_3 = 6,30$ $QC_4 = 6,39$

Tabelul 3

DATELE DE CALIBRARE ŞI REZULTATELE STATISTICE PRIVIND DETERMINAREA ^{293}Pu PRIN ICP-MS [21]

Concentrația, pg.mL^{-1} x_i	Răspunsul y_i	Ponderarea $w_i = 1/s_i^2$	Reziduurile		
			$r_{(o)}$	$r_{(p)}$	$r_{(g)}$
0	13	0,250000	10,75	-1,89	-2,00
0	18	0,250000	15,75	3,11	3,00
0	14	0,250000	11,75	-0,89	-1,00
10	710	0,002689	-25,44	-31,76	-32,30
10	709	0,002689	-26,44	-32,76	-33,30
10	768	0,002689	32,56	26,24	25,70
20	1494	0,000579	25,37	25,38	24,41
20	1453	0,000579	-15,63	-15,62	-16,59
20	1482	0,000579	13,37	13,38	12,41
30	2117	0,000245	-84,82	-78,49	-79,89
30	2207	0,000245	51,79	11,51	10,11
30	2136	0,000245	-65,82	-59,49	-60,89
40	3035	0,000135	99,98	112,65	110,81
40	2939	0,000135	3,99	16,65	14,81
40	3160	0,000135	224,99	237,65	235,81
50	3604	0,000085	-64,20	-45,22	-47,49
50	3677	0,000085	8,80	27,78	25,51
50	3479	0,000085	-189,20	-170,22	-172,49
60	4348	0,000059	-53,39	-28,09	-30,79
60	4352	0,000059	-49,39	-24,09	-26,79
60	4321	0,000059	-80,39	-55,09	-57,79
70	5054	0,000043	-89,42	-57,95	-61,09
70	5374	0,000043	239,42	271,05	267,92
70	5187	0,000043	52,42	84,05	80,91
Metoda MCMMPO	$a_0 = 2,25$ $a_1 = 73,32$		$S_{a0} = 35,18$ $S_{a1} = 0,841$	$QC_1 = 30,74$ $QC_2 = 207,6$	$QC_3 = 3,59$ $QC_4 = 3,59$
MCMMPP	$a_0 = 14,89$ $a_1 = 72,69$		$S_{a0} = 19,60$ $Sa_1 = 7,915$		
MCMMPG	$a_0 = 14,99$ $a_1 = 72,73$		$S_{a0} = 0,0006$ $S_{a1} = 20,59$	$QC_1 = 5,80$ $QC_2 = 6,03$	$QC_3 = 3,64$ $QC_4 = 3,65$

Tabelul 4

CONCENTRAȚIILE ESTIMATE CORESPUNZĂTOARE UNOR VALORI ALE SEMNALULUI DE 10, 20 ȘI 40 PENTRU EXEMPLUL 2 ȘI RESPECTIV 100, 1000 ȘI 5000 PENTRU EXEMPLUL 3

Metoda	Exemplul 2			Exemplul 3		
	10	20	30	100	1000	5000
MCMMPO	0,67	0,139	0,282	1,333	13,608	68,164
MCMMPP	0,070	0,142	0,287	1,171	13,552	68,580
MCMMPG	0,067	0,141	0,289	1,169	13,543	68,541

Concluzii

Metoda celor mai mici pătrate generalizată (MCMMPG), descrisă în această lucrare folosește inversul pătratului lui x_i, x_i^{-2}, ca factor de ponderare în analiza de regresie lineară. Având în vedere rezultatele obținute și multe altele nepublicate, încă, se demonstrează cu elocvență că metoda MCMMPG este cea mai potrivită în cazurile cu varianță crescătoare (eteroscedasticitate). Metoda MCMMPG realizează estimații ale parametrilor liniei de calibrare exacte și precise, fiind în același timp eficientă pe un domeniu larg de distribuție a erorilor. Mai mult, depășește în cele mai multe cazuri metoda celor mai mici pătrate obișnuită și egalează sau depășește, adesea, performanța metodelor de regresie robuste sau rezistente.

Metoda este deosebit de simplă și ușor de aplicat, bazându-se pe concentrațiile soluțiilor standard, cunoscute practic fără eroare. Generalizarea aplicării acestei metode în analizele de rutină apare în acest fel ca o necesitate.

Bibliografie

1. LITEANU,C. și RICĂ,I., Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979, p.129
2. LITEANU,C. și RICĂ,I., Optimizarea proceselor analitice, Ed. Academiei, București, 1985, p.160
3. CEAUȘESCU,D., Aplicații ale statisticii matematice în chimia analitică, Ed.Tehnică, București, 1982, p.205
4. VODĂ,V.G., Rev. Chim. (București), **25**, nr.9, 1974, p.719
5. MILLER,J.N., Analyst, **116**, 1991, p. 3
6. KLIMOV,G., Probability Theory and Mathematical Statistics, Mir Publishers Moscow, 1986, p. 272
7. RAJKO,R., Anal. Lett., **27**, 1994, p.215
8. THOMPSON,M , Analyst, **119**, 1994, p.127N
9. PHILLIPS, G.R. și EYRING,E.M., Anal. Chem., **55**, 1983, p. 1134
10. SCHWARTZ, L.M., Anal. Chem., **49**, 1977, p.2062
11. SCHWARTZ, L.M., Anal. Chem., **51**, 1979, p.723
12. RUTAN,R.C., și CARR,W., Anal. Chim. Acta, **215**, 1988, p. 131
13. HU, Y., SMEYERS-VERBEKE,J. și MASSART,D.L., J. Anal. At. Spectrom., **4**, 1989, p. 605
14. WOLTERS, R. și KATEMAN,G., J. Chemom., **3**, 1989, p. 329
15. VANKEERBERGHEN,P., VANDENBOSCH,C., SMEYERS-VERBEKE,J. și MASSART,D.L., Chemom. Intell. Lab. Syst., **12**, 1991, p.3
16. SÂRBU,C., DUMITRESCU,D., și POP,H., Rev. Chim. (București), **44**, nr.5, 1993, p. 45o
17. DUMITRESCU,D., SÂRBU,C. și POP,H., Anal. Lett., **27**, 1993, p. 1031
18. POP, H., DUMITRESCU,D. și SÂRBU,C., Anal. Chim. Acta , în curs de apariție
19. MILLER,J.N., Spectrosc. Int., **3**, nr.7, 1991, p.45
20. MASSART,D.L., VANDEGINSTE, B.M.G., DEMING,S.N., MICHOTTE,Y. și KAUFMAN,L., Chemometrics: A Textbook, Elsevier, Amsterdam, 1988, p.88
21. xxx Analytical Methods Committee, Analyst, **119**, 1994, p.2363
22. HUNTER,J.S., J. Assoc. Off. Anal. Chem., **64**, 19981, p. 574
23. KNEGT,J., și STORK,G., Fresenius' Z. Anal. Chem., **270**, 1974, p. 97
24. KOSCIELNIAK,P., Anal. Chim. Acta, **278**, 1993, p.177
25. XIAONING,W , SMEYERS-VERBEKE,J. și MASSART, D.L., Analusis, **20**, 1992, p. 209

Intrat în redacție: 6 III 1995

VASILE MEREANU
ALEXANDRU CECAL
ANTON RUSU
DUMITRU CIUGUREANU
MIHAI NICA
ALIN BADEA

Determinarea urmelor de uraniu prin metoda voltametrică adsorbtivă cu stripping

C.Z.: 546. 791 : 545

A method of uranium determination in the presence of ferron by adsorptive stripping voltametry was proposed. The adsorption of uranium complexes with ferron on a hanging mercury drop electrode in natural media was studied. The composition of uranium complexes with ferron was determinated as well as the kinetics and adsorption parameters.

In a 0.1 mole KNO_3 solution (pH = 7.00 and borax buffer) the current - uranium concentration dependence in the presence of ferron is linear within the interval of $1.2 \cdot 10^{-8}$ - $3.8 \cdot 10^{-7}$ mole/liter after 60 sec. accumulation time. This method was applied to establish the uranium concentration in effluents rising from the nuclear technology.

Metoda voltametrică adsorbtivă cu stripping (VAS) de înaltă sensibilitate permite dozarea unor cationi, datorită acumulării prin adsorbţie pe suprafaţa electrodului, de regulă după ce au fost complexaţi cu liganzi organici [1-2]. VAS a fost utilizată la dozarea uraniului, în prezenţa pirocatehinei, din apele naturale [3], iar în prezenţa 8-hidroxichinolinei - din apa de mare [4]. Atât uraniul, cât şi toriul au fost determinaţi din apele naturale şi din minereuri, după valorile curenţilor catalitici înregistraţi în prezenţa cupferonului şi a tetrabutilamoniului [5].

Feronul, sau acidul 7-iodo-8-hidroxichinolin-5-sulfonic, a fost utilizat în dozarea prin metoda VAS a cadmiului [6], plumbului şi vanadiului [7] în diferiţi reactivi chimici, în grâu şi făină, în ape naturale şi în calcar.

Scopul lucrării este de a studia comportarea electrochimică şi adsorbţia complecşilor uraniului (VI), ca ion de uranil, cu feronul pe electrodul picurător de mercur, cât şi de a elabora o metodă VAS sensibilă, de dozare a lui din apele naturale şi reziduale.

Partea experimentală

Măsurătorile au fost efectuate cu un oscilopolarograf tip PO 5122 model 03, într-o celulă cu trei electrozi prevăzută cu manta de termostatare ($t = 25 \pm 0{,}2^{o}C$). Ca electrozi de lucru s-au utilizat un catod picurător de mercur, cu timpul de picurare de 16,2 s ($m = 1{,}146.10^{-3}$ g/s) şi un anod staţionar de mercur cu picătura suspendată, model SMDE-1, cu suprafaţa de $2{,}06.10^{-2}$ cm^2, ce face parte din ansamblul polarografului cehoslovac PA-3. Ca electrod de referinţă s-a apelat la electrodul saturat de calomel, iar ca electrod auxiliar - placa de platină.

*p*H Soluţiilor s-a măsurat cu *p*H-metrul Radelkis OP-211/1.

Soluţiile s-au dezaerat prin barbotare de azot purificat, timp de 10 min. Viteza de baleiaj a tensiunii a fost de 1 V/s. În calitate de electrolit indiferent s-a folosit soluţia KNO_3 0,1 M.

Soluţia standard de uraniu (VI) = 5.10^{-3} mol/l a fost preparată din U_3O_8 de puritate spectrală, prin dizolvarea probei în HNO_3 concentrat. Soluţiile cu o concentraţie mai mică de U (VI) s-au preparat prin

Dr.chim. VASILE MEREANU, dr.chim. DUMITRU CIUGUREANU, Institutul de Chimie al Academiei de Ştiinţe Chişinău. Prof.dr. ALEXANDRU CECAL, Universitatea "Al. I.Cuza" Iaşi, Facultatea de Chimie, ing. ANTON RUSU, Institutul Politehnic Chişinău Facultatea de Tehnologie, ing.MIHAI NICA şi ing. ALIN BADEA, Uzina "R" Feldioara

diluarea soluției standard. Soluția de feron 5.10^{-4} mol/l s-a preparat din feron purificat prin recristalizare din etanol. Soluția tampon a fost realizată din H_3BO_3 0,2 M și KOH 1M, în apă. Toți reactivii utilizați au avut puritatea p.a. Soluțiile au fost preparate cu apă bidistilată.

Pentru a dozza ionii de uranil din apele reziduale s-a folosit următorul procedeu:

Proba de apă (50-100 ml) se acidulează cu 1 ml soluție HNO_3 5 M și se evaporă pe baia de nisip până la volumul de 10-12 ml. La această soluție se adaugă 0,2 g EDTA și 8 g $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$. Se reglează *p*H-ul soluției la 2,5. Apoi această soluție se transferă într-o pâlnie de separare de 250 ml peste care se adaugă 15 ml soluție 5% de tributilfosfat în tetraclorură de carbon. Amestecul obținut se agită energic 3 min separându-se apoi faza organică. Peste faza apoasă se adaugă apoi aceeași cantitate de soluție de tributilfosfat în CCl_4 reținându-se din nou faza organică. Operația se repetă de 2-3 ori.

Se unesc, în continuare, fazele organice și se spală cu 30 ml soluție saturată de $NaNO_3$, cu *p*H = 2,5. Reextragerea uraniului din tributilfosfat se efectuează cu soluția de Na_2CO_3, astfel: fazei organice i se adaugă 20 ml soluție 0,1 molar Na_2CO_3, după care conținutul se agită 3-5 min. Se separă faza apoasă, care apoi se reține. Reextracția uraniului în fază apoasă se repetă de 2 ori.

În continuare, fazele apoase rezultate se amestecă și se supun evaporării lente până la un volum de 10-12 ml, pe baia de nisip. În soluția astfel rezultată se adaugă HNO_3 5 M, până se atinge un *p*H = 2 - 2,5, pentru a se distruge complexul $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. După răcire, soluția se transvazează într-un flacon cotat de 25 ml, adăugându-se 1 ml soluție 2,5 M KNO_3 +1 ml soluție $1,25.10^{-2}$ M EDTA + 2 ml soluție 5.10^{-4} M feron+soluția tampon până la semn. Se atinge un *p*H = 7,00.

Soluția astfel realizată se transferă în celula polarografică, pregătind-o pentru măsurători conform celor menționate. Timpul de acumulare a picăturilor este de 60 s, iar potențialul inițial este de - 0,26 V. Peakul complexului uraniului cu feronul se înregistrează la potențialul de - 0,73 V, iar dozarea uraniului se face conform metodei adaosurilor standard.

Rezultate și discuții

Voltamograma complexului uraniului (VI) cu feronul înregistrată în mediu neutru (*p*H=7,00 și tampon borax) are forma unui peak, caracteristică proceselor de electrod controlate de adsorbția depolarizantului pe suprafața electrodului (fig.1). Din panta dreptei trasată în coordonate: $\lg I_p = f(\lg V)$ s-a calculat coeficientul de viteză egal cu 0,87, valoare ce este caracteristică proceselor de electrod însoțite de adsorbție.

În figura 2 se prezintă dependența curentului(I_p) și potențialului de reducere (E_p) a uraniului (VI) în prezența feronului în funcție de *p*H soluției. Odată cu creșterea *p*H, valoarea lui E_p de reducere a uraniului (VI) la uraniu(V) se deplasează către valori mai negative cu 56 mV pe unitatea de *p*H, pe când I_p trece printr-un maxim la *p*H=7,00-7,20. În soluțiile cu *p*H mai mare de 8, intensitatea curentului de reducere este foarte mică datorită procesului de hidroliză a ionilor de uranil UO_2^{2+}. Potențialul de reducere depinde de viteza de baleiaj a tensiunii (V) și se deplasează către valori mai negative cu creșterea lui V, ceea ce relevă faptul că procesul de electrod este ireversibil.

Din panta dreptei trasată în coordonatele: $E_p = f(\lg V)$, care este de 0,069, s-a calculat apoi coeficientul de transfer α, folosind expresia:

$$\text{panta dreptei} = 0,059 \frac{1}{\alpha n_\alpha} \qquad (1)$$

Dacă se consideră $n_\alpha = 1$, pentru coeficientul de transfer rezultă valoarea $\alpha = 0,84$.

Dependența timpului de picurare de potențialul electrodului este redată în figura 3. De aici se observă că odată cu introducerea în soluția ce conține feron, a ionilor de uraniu (VI) se micșorează timpul de picurare (fig.3, curba 3), fapt ce demonstrează că adsorbția complexului uraniului cu feronul este mai puternică decât adsorbția ligandului liber (fig.3, curba 2).

Pentru a determina raportul de combinare metal: ligand, în complex s-a efectuat titrarea amperometrică (fig.4). Așa cum se vede din această figură raportul uraniu (VI): feron este de 1:2. Același raport a fost regăsit și prin metoda spectrofotometrică, în soluțiile cu *p*H = 5,00 și tampon urotropină [8].

S-a calculat suprafața peak-urilor înregistrate în soluții cu concentrații diferire de complex, determinându-se și cantitatea maximă de electricitate Q_{max}=1,47 μC.

Gradul de acoperire a suprafeței (θ) a fost calculat din relația:

$$\theta = \frac{Q}{Q_{max}} \qquad (2)$$

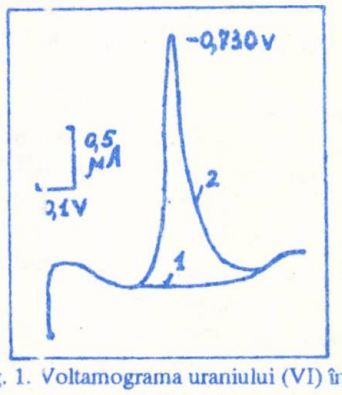


Fig. 1. Voltamograma uraniului (VI) în prezența feronului
Fond inițial: Soluție KNO_3 0,1 M + tampon H_3BO_3 0,2 M + KOH 1 M *p*H=7,00. Viteza de baleiere a tensiunii = 1V/s; $E_{inițial}$=-0,26V; $t_{reținere}$=12s- pentru electrodul picurător de mercur;
1 - fond + $2 \cdot 10^{-5}$M feron;
2 - fond + $2 \cdot 10^{-5}$M feron + $2 \cdot 10^{-6}$M UO^{+2}_2

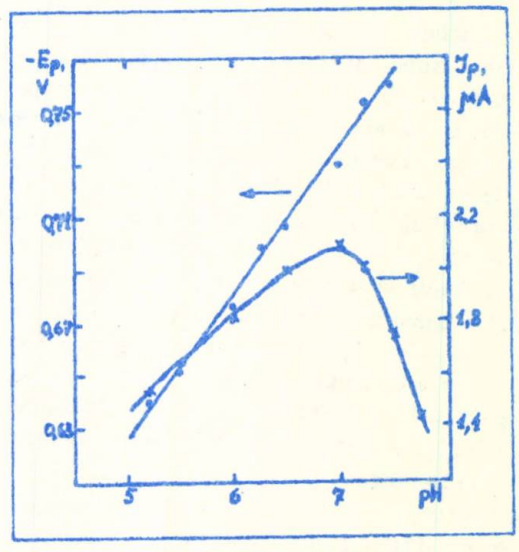


Fig. 2. Dependența curentului maxim de peak (I_p) și a potențialului de peak (E_p) a uraniului (VI) în prezența feronului, în funcție de valorile *p*H soluției (condițiile de la fig. 1)

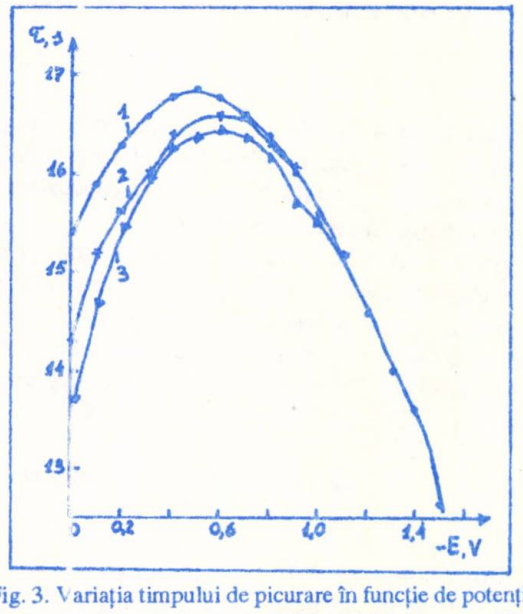


Fig. 3. Variația timpului de picurare în funcție de potențialul electrodului în soluția de: *1* - KNO_3 0,1 M + tampon H_3BO_3 0,2 M, *p*H=7,00; *2* - condițiile (1) + $8 \cdot 10^{-5}$M feron;
3 - condițiile (2) + $2 \cdot 10^{-5}$M UO^{2+}_2

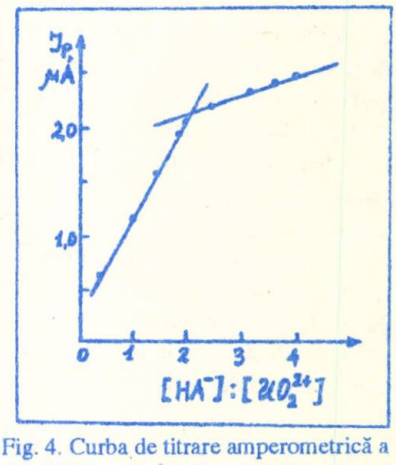


Fig. 4. Curba de titrare amperometrică a uraniului (VI) cu feron (în condițiile stipulate în figura 1)

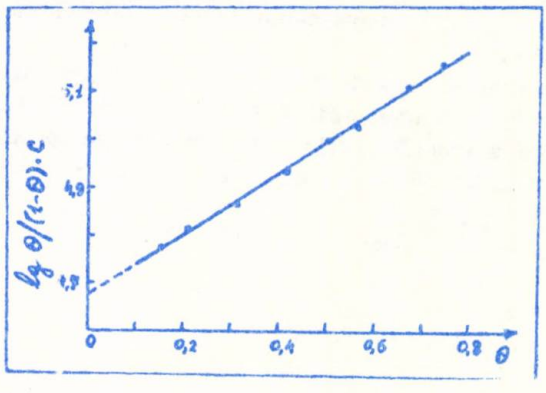


Fig. 5. Izoterma de adsorbție a complecșilor uraniului (VI) cu feronul pe electrodul de mercur

Cunoscând valoarea lui Q_{max} s-a calculat concentrația superficială maximă a depolarizantului (Γ_{max}) din relația :

$$\Gamma_{max} = \frac{Q_{max}}{nFS} \tag{3}$$

în care "S" este suprafața electrodului (în cm^2). Valoarea Γ_{max} pentru un strat de adsorbție monomolecular este de $3,03.10^{-10}$ moli/cm^2, din care rezultă că suprafața ocupată de o particulă de depolarizant pe electrod este egală cu 0,55 nm^2. Aria ocupată pe electrodul picurător de către o particulă a complexului uraniului (VI) cu 8-hidroxichinolina (la același raport metal: ligand de 1:2) este de 1,30 nm^2, pentru poziția plană[4]. Valoarea de 0,55 nm^2 determinată experimental, relevă faptul că poziția ocupată de particulele adsorbite ale complexului uraniului (VI) cu feronul diferă de cea plană.

Pentru a determina constanta echilibrului de adsorbție (B) și de atracție (γ) din izoterma lui Frumkin:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta}\exp(-2\gamma\theta) \tag{4}$$

s-a recurs la logaritmarea ei, scriind-o sub forma :

$$\lg\frac{\theta}{(1-\theta)c} = \lg B + 2\gamma\theta/2,3 \tag{4a}$$

după care s-a construit un grafic în coordonatele: $\lg\frac{\theta}{(1-\theta)c} = f(\theta)$,redat în figura 5.

Intersecția dreptei cu ordonata indică valoarea lui B, iar panta dreptei a permis estimarea valorii lui γ, adică

$$\text{panta dreptei} = \frac{2\gamma}{2,3} \tag{4b}$$

Ca atare s au obținut valorile: $B = 4,79.10^4$ l/mol și γ=0,73. Valoarea pozitivă a lui γ relevă faptul că între particulele adsorbite pe suprafața electrodului picurător există o atracție reciprocă.

Ținând cont de expresia :

$$B = \frac{1}{55,5}exp(-\frac{\Delta G}{RT}) \tag{5}$$

conform literaturii[9], s-a calculat energia liberă de adsorbție (ΔG), ca fiind egală cu - 36,6 kJ/mol. Această valoare este caracteristică proceselor de electrod controlate de adsorbția depolarizantului.

În vederea stabilirii selectivității metodei, s-a studiat interferența diferiților cationi. Astfel ionii de Pb(II), Cd(II) și V(V) formează în prezența feronului peak-uri cu potențiale de reducere, care aproape coincid cu potențialul de reducere a uraniului. Însă Cu(II), în prezența feronului, formează un peak la -0,52 V, iar Ni(II) la -0,98 V. Interferența acestor ioni se poate înlătura prin mascarea lor cu soluție de EDTA.

În acest fel, s-a atabilit că EDTA de concentrație 5.10^{-4} mol/l nu micșorează înălțimea peak-ului uraniului. La dozarea a 10μ g/l U(VI) nu interferează 50μ g/l Fe(III), 30μ g/l Cr(III), 20μ g/l Bi(III), 40μ g/l Mn(II), 80μ g/l Zn(II), 20μ g/l Zr(IV) și 15μ g/l Mo(VI).

Substanțele tensioactive cum ar fi Triton X-100 și dodecilsulfatul de sodiu micșorează înălțimea peak-ului uraniului (VI).La introducerea în soluția de analizat a 0,3 mg/l, respectiv 0,6 mg/l Triton X-100, înălțimea peak-ului scade corespunzător cu 15% și respectiv 60%. Prezența în soluție a substanțelor organice micșorează semnalul uraniului (VI) și din această cauză dozarea lui se va efectua prin metoda adaosurilor standard, cu condiția ca între înălțimea peak-ului înregistrat și concentrația depolarizantului să se păstreze o dependență lineară.

În tabelul 1 se prezintă rezultatele dozării uraniului (VI) din soluții standard - etalon.

Dependența lineară între curentul maxim de peak și concentrația uraniului (VI) în soluție se menține în domeniul : $1,2.10^{-8}$ până la $3,8.10^{-7}$ mol/l, la un timp de acumulare 60s și sub agitarea permanentă a soluției. Limita de detecție a metodei este de 3 ori mai mare decât valoarea abaterii standard a zgomotului de fond și este egală cu $7,5.10^{-9}$ mol/l uraniu (VI).

În tabelul 2 se prezintă rezultatele obținute la determinarea uraniului (VI) din efluenți, prin metoda adaosurilor standard, luând în considerare concentrațiile foarte mici ale acestui element în probe.

Tabelul 1

DETERMINAREA URANIULUI (VI) ÎN SOLUȚII ETALON

Nr. probă	Uraniu (VI) în μ g/l		S_x
	teoretic	practic	
1	6,5	5,9	0,22
2	10,2	9,9	0,15
3	15,7	15,3	0,10

Tabelul 2

DETERMINAREA URANIULUI (VI) ÎN PROBE DE APE REZIDUALE

Proba	Uraniu (VI) în μ g/l	S_x
Apă DUNA	2796,4	0,08
Apă reziduală	7,32	0,19
Apă lac deversare	6,66	0,21

Bibliografie

1. BERG,C.M.G., Analyst, **144**, nr.12, 1989, p.1527
2. KALVODA,R. și KOPANICA,M,Pure and Appl.Chem., **61**, nr.1, 1989, p.97
3. LAM NGUYEN KHAC, KALVODA,R., KOPANICA,M.,Analit.Chim.Acta, **154**, nr.1, 1983, p.79
4. BERG,C.M.G. și NIMMO,M, Anal.Chem., **59**, nr.6, 1987, p.924
5. WANG,J., Phys.Test.Chem.Anal (China), **26**, nr.6, 1990, p.327
6. MEREANU,V.T., Bul.Acad.St. a RM-St.Biol și Chim., **3**, 1992, p.55
7. MEREANU,V.T., Zhurn,Anal.Khim., **48**, nr.10, 1993
8. MIHAILOV,V.A., Zhurn.Anal.Chim.,**13**, nr.2, 1958, p.494
9. DAMASCHIN,B.B., PETRII,O.A. și BATRACOV,B.B., "Adsorbția compușilor organici pe electrod", Ed.Nauka, Moscova, 1968

Intrat în redacție : 3 VIII 1993

STELIANA CREȚU
SANDA VIȘAN
MARGARETA TOMESCU
CAMELIA GEORGETA CĂLIN

Inhibitori de coroziune pentru medii de lucru cu acid sulfuric 10-17% *

C.Z. 620. 193

A wide range of quinoline - based quaternary ammonium salts were synthesized and tested as OLC 38 corrosion inhibitors in 17 - 17.3% H_2SO_4 medium for a 600 h interval of time. The bromoethylquinolinium bromide detached itself, alongside other salts having the anion modified with phenoxide, as inhibitors with an inhibiting efficiency in excess of 90%, during a 120-360 h period. The tested inhibitors are compatible with cellulose spinning baths and can be produced domestically, based on simple, original processes.

Sărurile cuaternare de amoniu pe bază de chinolină și derivații acesteia reprezintă o clasă importantă și relativ nouă de inhibitori de coroziune pentru diferite medii acide și respectiv alte medii corozive, atât pentru oțeluri, cât și pentru unele metale neferoase [1-8]. În unele cazuri efectul inhibitor de coroziune determinat de compușii pe bază de chinolină depășește efectul determinat de bazele piridinice și derivații acestora, chiar și la concentrații mai mari ale agentului coroziv [8], (H_2SO_4). Astfel, în literatura de specialitate se remarcă protecția aliajelor Fe-C în mediu de acid sulfuric / 28% $Fe_2(SO_4)_3$/1,8% $FeSO_4$, la 35°, cu derivați de chinolină și poliepiclorhidrină în concentrație de 0,25% cu eficiențe de 85% [1], protecția oțelului St 20 în H_2SO_4 3M, la 20-90% cu derivați substituiți de chinolină, [7], iodurile de N-dodecilchinolină protejează oțelul St 3 în mediu de H_2SO_4 2N la 80°C [6], iodurile de alchil (C_{12}-C_{18}) chinolină protejează oțelul carbon de efectul coroziv determinat de H_2SO_4 și HCl, [7], derivații cuaternari de chinolină protejează oțelul carbon (0138, 01 45) în mediu de H_2SO_4 cu eficiență de 95,0-99% [2] etc. Piridina, chinolina, picolina, lutidina sunt inhibitori activi de coroziune a oțelurilor în coroziunea atmosferică, protejate temporar cu unsori; de asemenea se utilizează ca adaosuri inhibitoare de coroziune în lubrifianții utilizați în construcția de automobile [9].

Sursa de obținere a omologilor superiori ai piridinei este fracțiunea de gudron de huilă, care rezultă după distilarea piridinei și a amestecului de picoline. Această fracțiune reprezintă 6-8% din greutatea gudronului de huilă, ceea ce înseamnă o cantitate importantă de materie primă, ce s-ar putea valorifica și sub formă de inhibitori de coroziune.

Având în vedere aceste aspecte, s-a sintetizat o gamă de săruri cuaternare de amoniu pe bază de chinolină: cloruri bromuri și fenolați (sau săruri cuaternare de amoniu cu anion modificat) care au fost testate în calitate de inhibitori de coroziune în mediu de H_2SO_4 17-17,3% pe suport OL 38, la temperatura de 25°C. În studiul efectuat s-au urmărit aspectele privind:

- compatibilitatea cu mediul de lucru (flota de filare a celulozei), a inhibitorilor sintetizați;
- variația vitezei de coroziune cu structura inhibitorului și cu concentrația acestuia;
- efectele obținute prin modificarea anionului sării cuaternare, în procesul de inhibare a coroziunii sulfurice;

* Efecte inhibitoare de coroziune determinate de derivați cuaternari de amoniu ai piridinei și chinolinei (II), [1]

Prof. dr. ing. STELIANA CREȚU, prof. dr. ing. SANDA VIȘAN, conf. dr. chim. CAMELIA GEORGETA CĂLIN, Academia de Studii Economice. Facultatea de Management, prof. dr. ing. MARGARETA TOMESCU, Universitatea Politehnica București

- stabilirea unor concentrații optime de inhibitor, astfel încât eficiența de inhibare a coroziunii sulfurice să fie maximă;

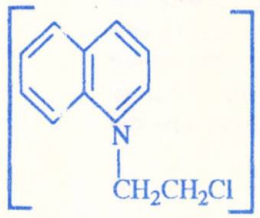
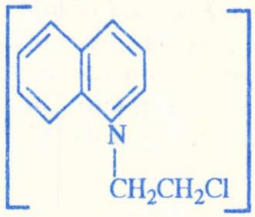
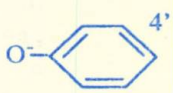
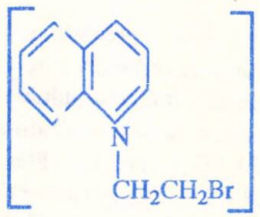
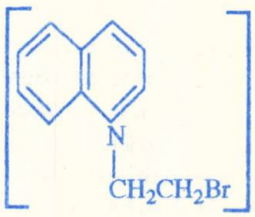
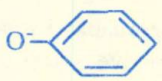
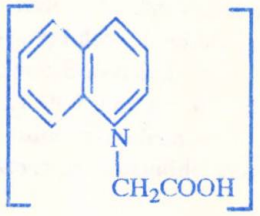
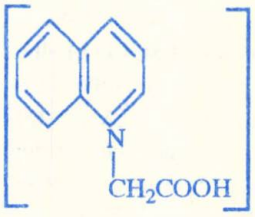
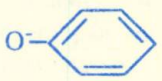
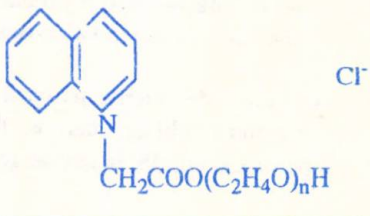
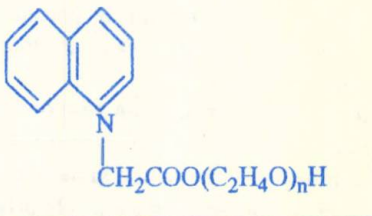
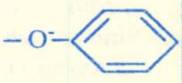
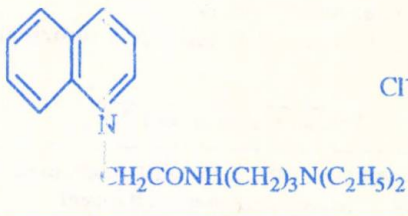
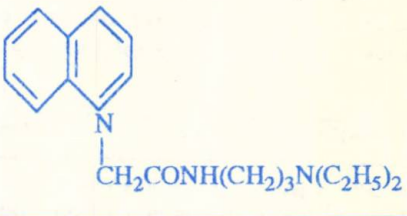
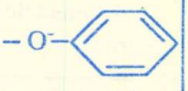
- selectarea unor substanțe, care să determine efecte maxime de inhibare a coroziunii și să se poată realiza din materii prime indigene după procedee tehnologice proprii, simple, neenergointensive.

Partea experimentală

Sărurile cuaternare de amoniu pe bază de chinolină, cu structuri conform tabelului 1, au fost testate în calitate de inhibitori de coroziune în mediu de H_2SO_4 10÷ 17,3% pe suport OL 38, la temperatura de 25°C, pe un interval de timp de 2 h la 600 h (25 zile).

Tabelul 1

SĂRURI CUATERNARE DE CHINOLINIU TESTATE CA INHIBITORI DE COROZIUNE ANTISULFURICĂ (H_2SO_4 17,3%)

Halogenuri cuaternare de chinoliniu	(cod)	Fenolați cuaternari de chinoliniu	(cod)
	4		 4'
	7		 7'
	8		 8'
	6		 6'
	5		 5'

Întrucât testele s-au efectuat pe un interval mare de timp s-a utilizat metoda gravimetrică, aceasta asigurând o reproductibilitate corespunzătoare a rezultatelor [1,3]. Testele s-au efectuat cu diferite concentrații de inhibitor, respectiv: 0,05%, 0,01% și 0,1%.

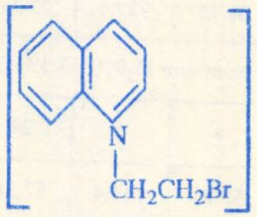
Rezultate și discuții

În tabelele 2-9 se prezintă selectiv datele experimentale referitoare la efectele inhibitoare de coroziune determinate de sărurile cuaternare de chinoliniu, care manifestă efecte corespunzătoare sub aspectul utilizării ca inhibitori antisulfurici într-un domeniu de concentrații 0,01-0,1% pentru OL 38.

Întrucât bromurile de brometilchinoliniu (7) prezintă efecte inhibitoare de coroziune superioare față de clorurile de cloretilchinoliniu (4) cât și față de substanțele corespunzătoare rezultate prin modificarea anionului Cl^-, Br^-, cu fenoxid, în lucrare sunt prezentate doar rezultatele testelor efectuate cu această substanță (tabel 2-4), la diferite concentrații.

Tabelul 2

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE SAREA CUATERNARĂ DE CHINOLINIU:



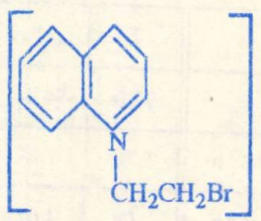
(7)

în mediu de H_2SO_4 17,3% pe OLC 38, la 25°C

Durata, h	2	4	6	24	72	120	240	360	600
Eficiența, E%	96,69	97,14	99,11	97,34	96,89	95,86	87,2	63,71	62,32
Viteza, K g/m^2h	1,69	1,53	1,11	1,44	1,12	1,13	1,98	2,75	2,10
Indice de penetrație, mm/an	1,97	1,79	1,30	1,68	1,30	1,32	2,10	3,21	2,45

Tabelul 3

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE SAREA CUATERNARĂ DE CHINOLINIU LA CONCENTRAȚIA DE 0,05%:



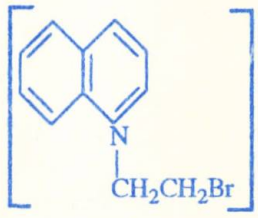
(7)

în mediu de H_2SO_4 17,3% pe OLC 38 la 25°C

Durata, h	2	4	6	24	72 120	240	360	600
Eficiența, E %	95,49	96,13	97,85	98,04	96,79	86,16	78,66	47,97
Viteza de coroziune, g/m^2h	2,77	2,50	3,21	1,27	1,26-1,39	1,85	2,01	3,67
Indice de penetrație, mm/an	3,24	2,9	3,74	1,49	1,60-1,47	2,17	2,37	3,50

Tabelul 4

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE SAREA CUATERNARĂ DE AMONIU PE BAZĂ DE CHINOLINĂ, LA CONCENTRAȚIA DE 0,01%:



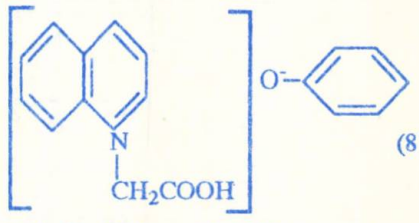
(7)

în mediu de H_2SO_4 17,3% pe OLC 38

Durata, h	2	4	6	24	72	120	240	360
Viteza de coroziune, g/m^2 h	8,53	6,61	10,66	4,72	4,27	20,45	23,62	25,6
Indice de penetrație, mm/an	9,97	7,73	12,45	5,51	4,98	20,85	25,5	26,1
Eficiența, E %	86,11	89,75	92,84	92,75	90,15	60,88	28,83	27,6
Proba martor H_2SO_4 17,3% OLC 38								
Durata, h	2	4	6	24	72	120	240	360
Viteza de coroziune	54,13	56,85	131,4	57,31	38,25	28,99	14,41	8,03
Indice de penetrație mm/an	63,22	66,40	153,5	66,94	44,67	33,76	16,84	9,39

Tabelul 5

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE SAREA CUATERNARĂ DE CHINOLINIU (0,1%):



(8')

în mediu de H_2SO_4 17,3% pe OLC 38

Durata, h	2	4	6	24	72	120	240	360
Eficiența, E %	97,0	94,46	99,12	98,36	98,43	97,61	96,67	94,07
Viteza de coroziune, g/m^2 h	1,78	7,44	1,26	1,02	0,66	0,63	0,53	0,52
Indice de penetrație, mm/an	2,08	4,02	1,47	1,19	0,77	0,74	0,52	0,60

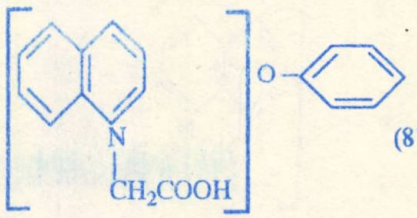
Bromura de brometilchinoliniu (7) prezintă eficiență maximă: 95-99% pentru un interval de timp de 120 h, la concentrații de 0,05-0,1%, după care scade ușor la valori cuprinse între 63-78% până la 360 h. La concentrația de 0,1% acest inhibitor se poate utiliza cu o eficiență de 62% până la 600 h. La concentrația de 0,01% bromura de brometilchinoliniu prezintă valori maxime ale eficienței de inhibiție E = 92,84 - 90,15% pe un interval de 72 h, după care se diminuează la 60% la 120 h.

Este remarcabilă comportarea inhibitorului de coroziune fenoxiacetat de chinolină (8') care prezintă o eficiență cu valori aproape constante, cuprinse între 99,0-94%, la o concentrație de 0,1% inhibitor pe un interval de timp de 360 h. La o concentrație de 0,05% eficiența își păstrează valorile între 96% și 81,5% pe un interval de 240 h. La concentrații de 0,01% însă, inhibitorul (8') prezintă valori ale E% mai mici decât inhibitorul (7).

Tabelul 6

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE SAREA CUATERNARĂ

DE CHINOLINIU (0,05%):



(8')

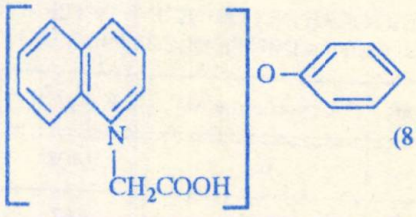
în mediu de H_2SO_4 17,3% pe OLC 38

Durata, h	2	4	6	24	72	120	240	360
Eficiența, E %	87,73	91,36	96,70	93,22	86,66	81,56	80,34	79,0
Viteza de coroziune, $g/m^2 h$	6,26	4,63	4,09	3,66	4,81	5,01	5,0	4,76
Indice de penetrație, mm/an	7,31	4,96	4,78	4,27	5,62	5,85	5,3	5,1

Tabelul 7

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE SAREA CUATERNARĂ

DE CHINOLINIU (0,01%):



(8')

Durata, h	2	4	6	24	72	120	240	360
Eficiența, E %	82,29	80,90	93,0	77,49	65,77	46,29	32,22	15,47
Viteza de coroziune, $g/m^2 h$	9,58	10,86	9,19	12,92	13,09	15,57	9,77	6,79
Indice de penetrație, mm/an	11,20	12,68	10,73	15,09	15,29	18,19	11,41	7,93

În cazul utilizării acestor inhibitori într-un sistem dinamic (ca de exemplu în flotele de filare a celulozei) se poate presupune că în timp, concentrația lor se diminuează printr-o antrenare eventuală cu fibra care iese din sistem. În acest caz, se consideră că se reduce concentrația treptat la 0,05%, respectiv 0,01%, condiții în care eficiența de inhibare a coroziunii sulfurice cu inhibitor (7) prezintă valori de 90,15-50% pe un interval suplimentar de 120 h. În acest fel se poate considera că sistemul, în ansamblu, poate să prezinte eficiență de inhibare corespunzătoare pe un interval mai mare de timp fără a se diminua calitatea materialului (celulozei) tratat.

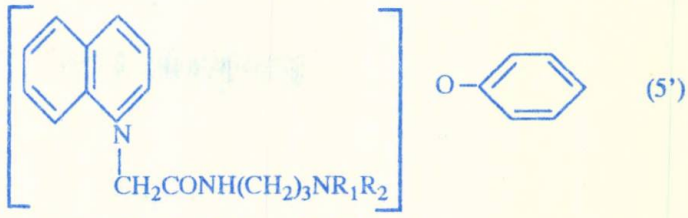
Inhibitorii (6-6') chiar și în concentrații de 0,1%, prezintă eficiență mai redusă E = 90,12% - 62,44% pe un interval de numai 24 h, comparativ cu ceilalți inhibitori, aspect care se datorează unor împiedicări sterice specifice complexității moleculei acestuia (tabelul 1). Întrucât perioada de utilizare optimă a inhibitorilor (6-6') în calitate de agenți de protecție antisulfurică este limitată la maxim 24 h, domeniul de utilizare a acestuia este mai redus în cazul analizat (H_2SO_4 17-17,3%).

Inhibitorii din categoria (5-5') prezintă eficiențe bune de inhibare a coroziunii sulfurice pe durata de 144 h cu valori cuprinse între 98%-90,0% la concentrații corespunzătoare de 0,1%, respectiv 0,05% fapt ce îi recomandă și pe aceștia, paralel cu cei din categoria (7-7'), (8-8') ca inhibitori de coroziune pentru medii cu H_2SO_4 17-17,3%, pe durate mari de timp.

Tabelul 8

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE SAREA CUATERNARĂ

DE CHINOLINIU cu formula:



(5')

în mediu de H_2SO_4 17,3% pe OLC 38

Durata, h	142 h (6 zile)		
Concentrația de inhibitor	0,1%	0,05%	0,01%
Eficiența de inhibiție, E%	98,0	90,0	62,1
Viteza de coroziune, g/m^{2}h	0,408	2,45	8,67
Indice de penetrație, mm/an	0,476	2,86	10,13

Tabelul 9

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE SĂRURI CUATERNARE DE CHINOLINIU PE OLC 38 ÎN MEDIU DE H_2SO_4 17,3%, 142 h

Nr. crt.	Inhibitor, (cod)	Concentrație, %	Kg, g/,^{2}h	P, mm/an	ΔG, g	Eficiența, E%
1	5'	0,1	0,408	0,476	0,9294	98
2	5'	0,01	8,67	10,13	1,9491	62
3	7	0,1	0,39	0,46	0,0886	99
4	7	0,001	2,45	2,86	0,5510	90
5	7'	0,1	4,45	5,2	1,0711	80
6	7'	0,01	13,80	16,22	3,3530	34,7
7	8'	0,1	0,63	0,974	0,0970	97,6
8	8'	0,01	15,57	18,19	2,57	46,29

K_g - viteza de coroziune;
P - indice de penetrație;
ΔG - pierdere în greutate.

Modificarea anionului (Cl^-, Br^-) cu fenoxid duce la sporirea eficienței de inhibiție a coroziunii (cazul 5-5', 7-7', 8-8').

În tabelul 9 se prezintă comparativ efectele de inhibare a coroziunii determinate de unele dintre sărurile cuaternare de chinoliniu selectate din totalul celor sintetizate de autori, pe OLC 38, în mediu de H_2SO_4 17,3%, timp de 144 h, la 25°C.

Pentru toți inhibitorii pe bază de chinolină, testați și selectați, concentrația optimă pentru a realiza eficiența maximă de inhibiție a coroziunii determinată de H_2SO_4 17,3%, la 25°C este de 0,1% (1000 ppm). Deși se obțin rezultate satisfăcătoare și la concentrații de 0,05%, se consideră că pentru utilizarea practică (de exemplu în băile de filare a celulozei), concentrația optimă este totuși de 0,1%.

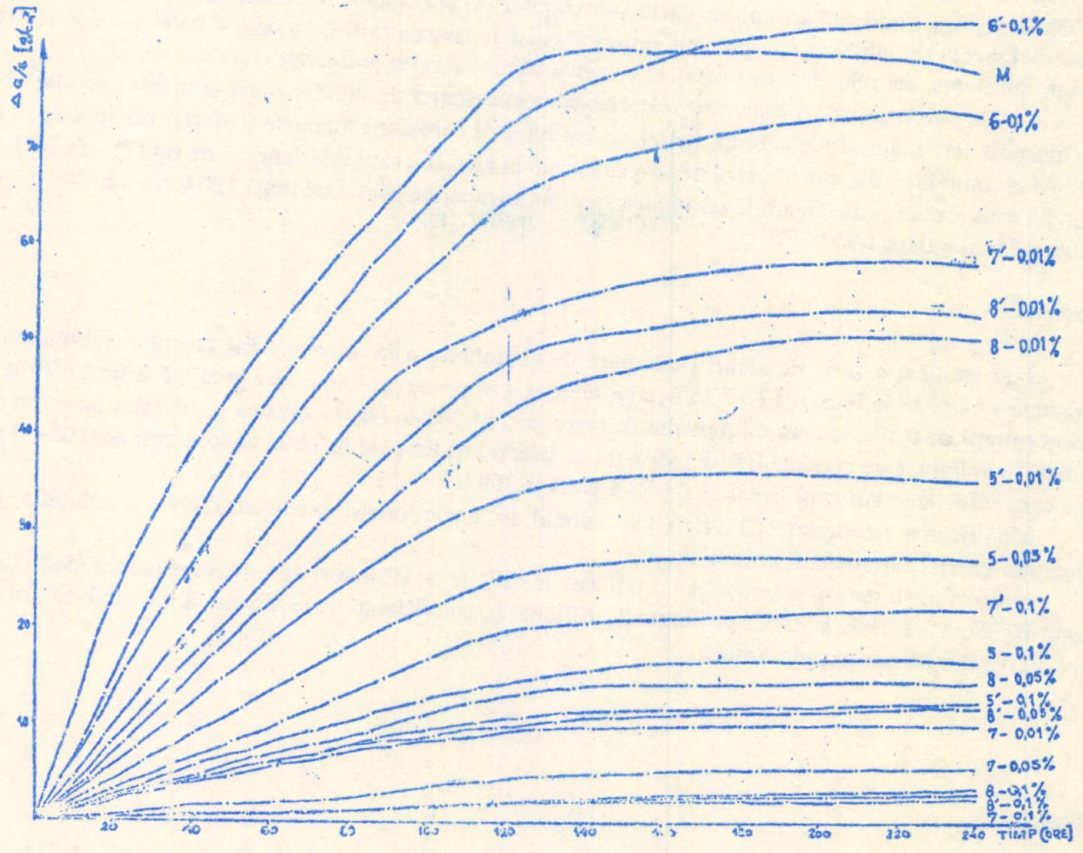


Fig. 1. Pierderea în greutate în OLC 38 în mediu de H_2SO_4 17,3%, în timp

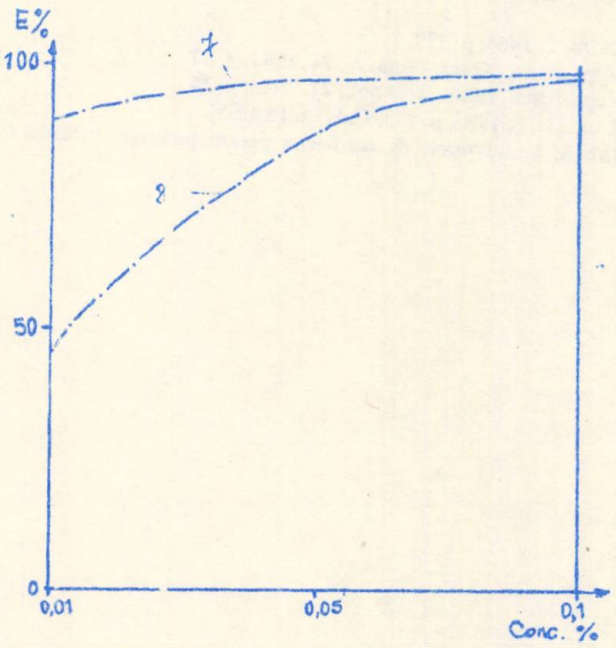


Fig. 2. Variația eficienței de inhibiție a coroziunii OLC 38 în mediu de H_2SO_4 17,3% (timp de 144 h) în prezența sărurilor cuaternare de chinoliniu: bromură de brometilchinoliniu (7), respectiv sare de anion modificat (8').

Din analiza aliurii curbelor de variație a pierderii în greutate pe unitatea de suprafață în funcție de timp (fig. 1), respectiv $\Delta G/s(g/m^2) = f$ (timp) rezultă următoarele aspecte practice:

- inhibitorii (7), (8') și (5') prezintă valori reduse pentru pierderea în greutate la concentrații de 0,1%...0,05%, ceea ce îi situează în clasa inhibitorilor antisulfurici cu eficiență sporită la 25°C;
- substanțele (6), (6') prezintă valori mari ale pierderii în greutate chiar la concentrații de 0,1%, ceea ce nu le recomandă ca inhibitori antisulfurici;
- pentru substanțele recomandate ca inhibitori de coroziune în mediu de H_2SO_4 17-17,3%: (7), (8'), (8), (5'), variația $\Delta G/s = f$ (timp) atinge un palier după circa 120 h (5 zile) la valori scăzute, corespunzătoare unor valori ale E % de peste 85%;
- dintre toate substanțele testate eficiența maximă o prezintă bromura de brometilchinolină (7).

Modificarea anionului Br^- cu fenoxid în cazul tensidei (7) scade eficiența de inhibare a coroziunii OLC 38 în H_2SO_4 17,3%; în schimb, în cazul substanțelor (8) și (5) înlocuirea anionului (Cl^-) cu fenoxid sporește eficiența de inhibare a coroziunii sulfurice chiar la concentrații de numai 0,05%. Pentru aceste tipuri de substanțe, dar mai ales pentru (5), se recomandă modificarea anionului clor cu fenoxid.

În toate determinările s-a urmărit atât efectul concentrației de inhibitor, cât și efectul acestuia în timp, întrucât activitatea scade în timp. Astfel, un inhibitor de coroziune nu poate fi efectiv eficient decât o perioadă de timp limitată, care variază de la o substanță la alta. În cazul inhibitorilor de tip (7), (8), (8') și (5), după cum rezultă și din figura 1, activitatea acestora se menține constantă după 120 h până la 240 h, iar în cazul (7) chiar după 600 h.

Concluzii

S-au sitetizat o serie de săruri cuaternare de chinoliniu și în urma testării efectului inhibitor de coroziune a OLC 38 în H_2SO_4 17-17,36%, s-au selectat 4 tipuri de substanțe care prezintă E %: 87-99 %, , la concentrații de 0,1%, într-un timp mediu de lucru de 144-240 h. Dintre acestea s-a detașat bromura de brometilchinoliniu, care prezintă E%: 95-99% pe un interval de timp de 120 h la concentrații de 0,05-0,1%, după care scade la valori cuprinse între 63-78% până la 360 h.

Modificarea anionului (Cl^-, Br^-) cu fenoxid în unele cazuri potențează efectul inhibitor de coroziune a sării cuaternare de chinoliniu.

Substanțele testate și selectate pot fi utilizate în calitate de inhibitori de coroziune pentru medii care conțin H_2SO_4 17-17,3%, la 25°C, pe durate de 120-300 h, cu eficiențe mai mari decât ale inhibitorilor de tipul derivaților de tiouree, piridiniu etc.

Bibliografie

1. CREȚU S., TOMESCU, M., KRAFT, E. și IONESCU, M., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 3-4, 1992, p. 171
2. CREȚU S., ș.a., Brevet RO nr. 88693 și nr. 88694
3. CREȚU S., TRIFAN, M. și AVRAM, R., Rev. Metalurgia, **36**, nr. 7, 1984, p. 363
4. *** Brevet SUA nr. 3885913, 1975
5. PETROV, N. și BURLAK, T.A., Zasch. Met., **22**, nr. 2, 1986, p. 279
6. PONOMARENKO, V.I. și NOVACEK, L.A., Vopr. Khim. Khim. Technol., **74**, 1984, p. 17
7. PONOMARENKO, V.I. și NOVACEK, L.A., Vopr. Khim. Khim. Technol., **71**, 1983, p. 14
8. TAUJI, A. și OKAZAKI, H., Aromatikkusu, **34**, nr. 11/12, 1982, p. 275, C.A. 98.130295j
9. LUPU, A., CONSTANTINESCU, M și DRIMUȘ, I., Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor, Ed. Tehnică, 1982, p. 283, 284

Intrat în redacție: 18 I 1993

CRISTINA CIMPOERU

Fosfaţii organici, inhibitori de coroziune pentru protecţia temporară a oţelului carbon

C.Z. 66. 022. 373 : 620. 193

This paper is a comparative study of some organic phosphates corrosion-behaviour, in order to assess their utilization as volatile corrosion inhibitors for carbon steel.

Protecţia metalelor prin inhibitori de coroziune s-a extins în diverse domenii şi sub diferite forme. Se folosesc inhibitori de coroziune în timpul funcţionării instalaţiilor de răcire cu apă, la cazanele cu abur, în rafinării, în procesele de decapare şi dezincrustare cu soluţii acide şi în diverse procese tehnologice. Se folosesc inhibitori şi pentru protecţia pieselor metalice imediat după producerea lor, evitându-se astfel degradarea în timpul depozitării şi transportului.

Inhibitorii volatili sau inhibitorii în fază de vapori sunt destinaţi protejării metalelor contra coroziunii atmosferice. În general vorbind, se utilizează la protecţia metalelor în spaţii mici, închise.

Suprafeţele metalice, care vin în contact cu atmosfera în timpul depozitării şi transportului, se pot degrada sub influenţa umidităţii şi a altor compuşi agresivi din atmosferă (CO_2, SO_2, H_2S etc.).

Inhibitorii volatili introduşi în uleiurile şi vaselinele protectoare, în vopsele, în hârtie sau în foliile de material plastic, cu care se împachetează piesele metalice, pot constitui un mijloc eficace pentru combaterea coroziunii acestora.

Inhibitorii volatili sunt acele substanţe care se evaporă la temperatura şi presiunea normală, dispersându-se în atmosferă. Aceşti inhibitori se adsorb pe suprafeţele metalice sau se dizolvă în filmul electrolitic de pe metal, formând o barieră în calea agenţilor agresivi [1].

Eficacitatea inhibitorilor de coroziune volatili depinde de anumiţi factori ca:

- natura metalului sau a aliajului ce trebuie protejat;
- compoziţia mediului agresiv (atmosfera respectivă);
- concentraţia inhibitorului;
- temperatura mediului etc.

Se cunosc grupe mari de substanţe care acţionează ca inhibitori de coroziune volatili [2,3]:

- amine ciclice şi aciclice;
- nitriţi organici;
- carbonaţi organici;
- benzoaţi
- fosfaţi organici etc.

S-a constatat că se obţin rezultate bune folosind un compus mixt [4], respectiv un compus care să conţină un radical stabil, care are proprietatea de a pasiva metalul (NO_2^-; PO_4^{3-}; Cr_4^{2-}; $C_6H_5COO^-$ etc.) şi un component volatil (amine alifatice, amine ciclice, amino-alcooli etc.). Acesta din urmă constituie partea volatilă a inhibitorului şi are un rol dublu în procesul de inhibare [5] şi anume:

a) formează un film compact şi aderent pe suprafaţa metalului prin adsorbţie;

b) modifică *p*H-ul atmosferei spre domeniu alcalin, anihilând astfel acţiunea unor agenţi agresivi (CO_2, H_2S etc.).

Chim. CRISTINA CIMPOERU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică Bucureşti

Aceste amestecuri sunt indicate, în special, în cazul variațiilor mari de temperaturi ale mediului, când se presupune că partea cu volatilitate mare dispare în scurt timp, iar partea din inhibitor cu volatilitate mai scăzută rămâne să-și îndeplinească funcția de inhibitor un timp îndelungat.

Alegerea inhibitorului este un lucru dificil, eficiența aplicării depinzând de mulți factori. De aceea este utilă cunoașterea unei game largi de inhibitori volatili, care să stea la dispoziția specialiștilor în vederea stabilirii rețetei optime.

În această lucrare este prezentată comportarea unor fosfați organici ca inhibitori de coroziune volatili, pentru protecția pieselor confecționate din oțel carbon.

Proprietatea radicalului PO_4^{3-} de a proteja oțelul carbon în soluții neutre este bine studiată și cunoscută [6,7]. În ultimii ani se recomandă fosfații unor amine pentru protecții temporare [8,9], de exemplu: fosfat de trietanolamină, fosfat de ciclohexilamină, fosfat de nonilfenol, fosfat de hexametilentetramină etc.

Aceste substanțe se folosesc fie impregnându-se hârtia de ambalaj [10], fie înglobându-se în vopsele, hârtie sau folii din materiale plastice [11].

Partea experimentală

Metodele de cercetare în laborator a proprietăților de protecție ale inhibitorilor volatili se împart în două grupe principale [12]:

a) metoda contactului direct metal-inhibitor în atmosferă;

b) metoda contactului indirect metal-inhibitor în hârtie, folie etc.

Pentru o primă selecție a inhibitorilor luați în lucru s-a folosit o metodă din prima grupă, care constă din introducerea inhibitorului sub formă de soluție într-un vas cilindric. Eșantioanele metalice s-au suspendat în spațiul de vapori deasupra soluției. Vasul cilindric a fost închis etanș și introdus într-o cuvă termostatată la temperatura de 40°C timp de 8 h și la temperatura ambiantă timp de 14 h. În aceste condiții s-au menținut, în total, probele metalice în mediul de lucru timp de 124 h. Înainte de a se introduce în lucru, eșantioanele metalice au fost șlefuite și decapate pentru a se îndepărta produșii de coroziune sau alte impurități. Apoi, li s-a stabilit suprafața și greutatea. În timpul determinării s-a asigurat o suprafață umedă ce conținea și inhibitorul volatil. După intervalul de timp stabilit, probele au fost examinate vizual și s-au notat observațiile, au fost curățate de eventualii produși de coroziune și apoi au fost recântărite.

Pierderea în greutate a probelor metalice a constituit baza calculului vitezei de coroziune, care apoi, comparată cu viteza de coroziune a probelor martor (probele metalice în prezența vaporilor de apă fără inhibitor) a dus la stabilirea eficienței inhibitorilor.

Eșantioanele metalice s-au confecționat din tablă de oțel carbon tip OL 37, având dimensiunile 40x20x3 mm.

În tabelul 1 se prezintă substanțele a căror acțiune s-a urmărit în cadrul lucrărilor.

Fosfații enumerați în tabelul 1 s-au testat dizolvați în apă distilată, apoi în soluție 3% NaCl și în apă de mare. Determinările s-au efectuat folosind inhibitorii în concentrații de 5 g/l și 10 g/l.

Tabelul 1
FOSFAȚI ORGANICI UTILIZAȚI

Denumire	Prescurtare	Aspect
Fosfat de monoetanolamină	FMEA	Lichid maron
Fosfat de dietanolamină	FDEA	Lichid galben deschis
Fosfat de trietanolamină	FTEA	Lichid galben
Fosfat de monoetilamină	FMETA	Lichid incolor
Fosfat de dietilamină	FDETA	Lichid galben închis
Fosfat de trietilamină	FTETA	Lichid galben

Rezultate şi discuţii

Substanţele studiate ca inhibitori de coroziune la concentraţiile de 5 g/l şi 10 g/l sunt complet solubile în mediile în care s-au făcut determinările. În vasele de reacţie, având volume identice (250 ml), s-au introdus volume egale de soluţii de testat (25 ml). În fiecare vas s-au montat minim 2 eşantioane metalice.

În tabelul 2 se prezintă vitezele de coroziune a oţelului carbon OL 37 expus în atmosfera creată de apa distilată ca atare şi de apa distilată tratată cu inhibitori.

Din datele acestui tabel reiese că fosfaţii aminoalcoolilor duc la protecţii net superioare fosfaţilor aminelor corespunzătoare.Fosfaţii mono şi dietanolaminei reduc viteza de coroziune a oţelului carbon cu aproape un ordin de mărime. Petele de coroziune, care apar la probele martor, se reduc la puncte de coroziune în prezenţa acestor fosfaţi. În cazul fosfatului de trietanolamină, eficienţa este ceva mai scăzută (75%), dar scăderea vitezei de coroziune este totuşi semnificativă, ajungând la $2,378.10^{-2}$ mm/am.

Fosfaţii de monoetilamină şi de dietilamină reduc viteza de coroziune a oţelului la valorile $4,333.10^{-2}$ mm/an şi respectiv $4,544.10^{-2}$ mm/an, ceea ce înseamnă eficienţe doar de 57% şi respectiv 55%. Fosfatul de trietilamină nu asigură protecţia oţelului carbon în aceste condiţii.

Datele obţinute după această primă serie de încercări au constituit baza unei selecţii a substanţelor luate în lucru, astfel că în determinările ulterioare fosfaţii etilaminelor au fost eliminaţi.

Aceste date sunt în acord cu afirmaţiile unor specialişti [13, 14] care, studiind filmele de adsorbţie formate de inhibitori pe suprafaţa probelor, au ajuns la concluzia că substanţele organice cu două grupe funcţionale formează filme mai compacte şi mai aderente în comparaţie cu filmele formate de substanţele ce conţin o singură grupă funcţională. În figura 1 se prezintă schema probabilă a filmului ce se formează pe fier în prezenţa umidităţii (a) şi în prezenţa unei amine (b), (c).

Aminele cu o singură grupă funcţională în contact cu suprafaţa unui metal, în prezenţa umidităţii, se presupune că acţionează astfel [13]: a) în prezenţa apei de pe suprafaţa metalului amina reacţionează cu aceasta; b) amina îndepărtează apa de pe metal; c) amina este adsorbită pe metal într-un strat subţire monomolecular, uneori poros, prin care pot pătrunde agenţii corosivi din exterior care vor reacţiona în continuare cu metalul.

În figura 2 se prezintă schema probabilă a filmului ce se formează pe fier în prezenţa vaporilor de apă şi în prezenţa etanolaminei înglobând ionii feroşi din stratul de hidroxid şi în prezenţa etanolaminei adsorbită direct pe fier [5].

Filmul format din $Fe(OH)_2$ este un film subţire, poros, prin care pătrunde uşor oxigenul agresiv din exterior sau noi molecule de apă care vor reacţiona cu fierul. Filmul format prin adosrbiţia moleculelor de etanolamină, fie că înglobează $Fe(OH)_2$ (b), fie că nu înglobează $Fe(OH)_2$ (c), este un film dens, fixat de metal prin legături polare şi prin legături de hidrogen, astfel că agenţii corosivi cu greu pot pătrunde până la metal.

Tabelul 2

COMPORTAREA OŢELULUI CARBON ÎN ATMOSFERĂ UMEDĂ (APĂ DISTILATĂ) ÎN PREZENŢA INHIBITORILOR

Inhibitorul		Viteza de coroziune		Eficienţa %	Observaţii
Denumire	g/l	$g/m^2.h$	mm/an		
-	-	$8,573.10^{-2}$	$9,525.10^{-2}$	-	Pete de coroziune
FMEA	5	$1,690.10^{-2}$	$1,877.10^{-2}$	80,29	Puncte de coroziune
FDEA	5	$1,590.10^{-2}$	$1.837.10^{-2}$	80,25	Puncte de coroziune
FTEA	5	$2,141.10^{-2}$	$2,379.10^{-2}$	75,02	Puncte de coroziune
FMETA	5	$3,900.10^{-2}$	$4,333.10^{-2}$	57,68	Pete de coroziune
FDETA	5	$4,090.10^{-2}$	$4,544.10^{-2}$	55,34	Pete de coroziune
FTETA	5	$8,840.10^{-2}$	$9,882.10^{-2}$	0	Coroziune puternică

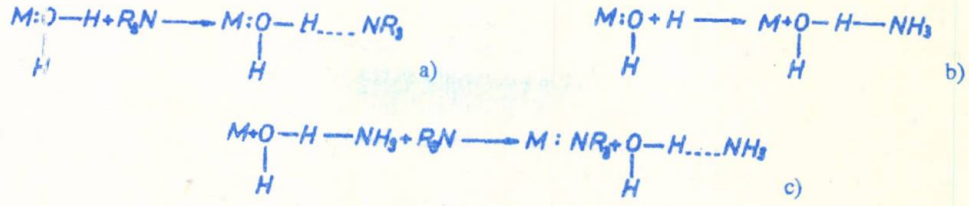


Fig. 1 Structura filmului format pe un metal:
a-în prezența umidității; b-amina îndepărtează apa; c-amina este adsorbită de metal

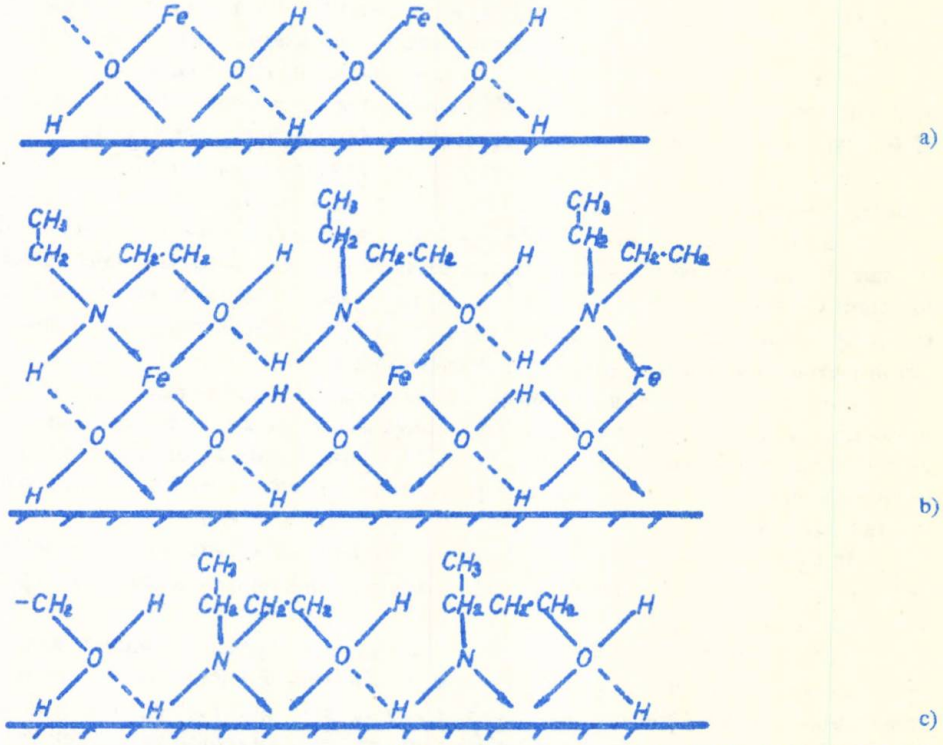


Fig. 2. Structura filmului format pe fier: a - în prezența umidității; b - în prezența etanolaminei înglobând ioni feroși; c - în prezența etanoletilaminei adsorbită pe fier

Corelând informațiile din literatura de specialitate cu datele obținute în laborator, s-a stabilit ca determinările ulterioare să se refere numai la fosfații etanolaminelor.

În tabelul 3 sunt prezentate datele obținute folosind ca mediu corosiv soluția de NaCl 3% în apă distilată. Aceste date indică faptul că într-o atmosferă salină, fosfații etanolaminelor își păstrează efectul de protecție a otelului carbon, obținându-se eficiențe ridicate: 95,89% cu fosfat de trietanolamină și 98,49% cu fosfat de monoetanolamină.

Utilizându-se concentrații de 5 g/l și 10 g/l inhibitor, se constată că o creștere a concentrației inhibitorilor nu mărește eficiența acestora. Cele mai mici viteze de coroziune s-au obținut folosindu-se fosfatul de monoetanolamină ($0,134.10^{-2}$ mm/an) și cu fosfatul de trietanolamină ($0,366.10^{-2}$ mm/an).

Folosindu-se ca mediu corosiv apa de mare, s-au obținut datele prezentate în tabelul 4.

Fosfații testați își mențin și în aceste condiții rolul de inhibitor de coroziune. Fosfatul de monoetanolamină prezintă eficiență de 95,86% la concentrația de 5% și eficiența de 97,37% la concentrația de 10%. Fosfatul de dietanolamină în prezența apei de mare, prezintă eficiențe mult mai ridicate decât în prezența soluției de NaCl 3%; astfel, la concentrația de 5% eficiența este de 91,72%, iar la concentrația de 10% eficiența este de 95,89%. Fosfatul de trietanolamină are, de asemenea, o eficacitate ridicată. Dacă la concentrația de 5% a fosfatului de trietanolamină pierderea în greutate a mostrelor este nulă, la concentrația de 10% a fosfatului de trietanolamină viteza de coroziune este foarte redusă ($0,133.10^{-2}$ mm/an), eficiența fiind de 98,73%. Dacă toate probele metalice supuse încercărilor în apă de mare cu fosfați, la sfârșitul determinărilor se observau puncte rare de coroziune, în prezența fosfatului de trietanolamină probele nu prezentau deloc puncte de coroziune.

Tabelul 3
COMPORTAREA OȚELULUI CARBON ÎN ATMOSFERĂ UMEDĂ (H_2O+NaCl)
ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR

Inhibitorul		Viteza de coroziune		Eficiența %	Observații
Denumire	g/l	$g/m^2.h$	mm/an		
-	-	$8,010.10^{-2}$	$8,900.10^{-2}$	-	Pete de coroziune
FMEA	5	$0,126.10^{-2}$	$0,134.10^{-2}$	98,49	Puncte de coroziune
FMEA	10	$2,141.10^{-2}$	$2,379.10^{-2}$	73,26	Puncte de coroziune
FDEA	5	$1,019.10^{-2}$	$1,103.10^{-2}$	87,26	Puncte de coroziune
FDEA	10	$0,673.10^{-2}$	$0,737.10^{-2}$	91,72	Puncte de coroziune
FTEA	5	$0,329.10^{-2}$	$0,366.10^{-2}$	95,89	Puncte de coroziune
FTEA	10	$0,905.10^{-2}$	$1,005.10^{-2}$	88,7	Puncte de coroziune

Tabelul 4
COMPORTAREA OȚELULUI CARBON ÎN ATMOSFERĂ UMEDĂ (APĂ DE MARE)
ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR

Inhibitorul		Viteza de coroziune		Eficiența %	Observații
Denumire	g/l	$g/m^2.h$	mm/an		
-	-	$9,419.10^{-2}$	$10,465.10^{-2}$	-	Pete de coroziune
FMEA	5	$0,331.10^{-2}$	$0,368.10^{-2}$	95,86	Puncte de coroziune
FMEA	10	$2,211.10^{-2}$	$2,346.10^{-2}$	97,37	Puncte de coroziune
FDEA	5	$0,663.10^{-2}$	$0,737.10^{-2}$	91,72	Puncte de coroziune
FDEA	10	$0,329.10^{-2}$	$0,367.10^{-2}$	95,89	Puncte de coroziune
FTEA	5	0	0	100	Fără coroziune
FTEA	10	$0,119.10^{-2}$	$1,333.10^{-2}$	98,72	Fără coroziune

O privire de ansamblu asupra datelor prezentate în tabelele 2,3 și 4 indică o certă acțiune de inhibare a proceselor de coroziune ce au loc pe oțelul carbon în atmosferă umedă, în prezența fosfaților etanolaminelor. Creșterea concentrației inhibitorilor nu are, în toate cazurile, ca urmare ridicarea eficienței acestora.

Concluzii

Rezultatele obținte în urma determinărilor au dus la următoarele concluzii:

-Fosfații etanolaminelor (mono-, di- și tri-) acționează ca inhibitori de coroziune pentru oțeluri carbon expuse în atmosferă umedă.

- Fosfații etanolaminelor testați în laborator sunt activi, atât în atmosfera umedă creată prin

evaporarea apei lipsită de impurități, cât și în atmosfera umedă creată prin evaporarea soluției de clorură de sodiu sau prin evaporarea apei de mare.

– Compușii testați asigură oțelului carbon în toate cazurile protecții de valori apropiate, prezentând eficiențe ce variază între 80% și 100%.

- În atmosferă marină s-au obținut protecțiile cele mai avansate: fosfatul de monoetanolamină reduce viteza de coroziune a otelului carbon de la $10,47.10^{-2}$ mm/an la $0,368.10^{-2}$ mm/an; fosfatul de dietanolamină reduce viteza de coroziune la $0,346.10^{-2}$ mm/an iar fosfatul de trietanolamină în concentrație de 5 g/l inhibă total fenomenul de coroziune.

Informațiile obținute în urma acestor determinări atrag atenția asupra fosfaților organici ca eventuali inhibitori de coroziune înglobați în vopsele, în pelicule protectoare temporare, în hârtie sau sub formă de aerosoli pulverizați în spațiile închise de depozitare și transport.

Bibliografie

1. NEMKOVA, J., 2eme Symp. Europ. Inhibit. Corr. , Ferrara, 1965, p. 791
2. HACKERMAN, N. și colaboratorii, Corrosion, **18**, nr. 1, 1962, p. 37t
3. MINDOWICZ, E., Korroz. Metal, **3**, nr. 2, 1966, p. 163
4. ROZENFELD, I.L. și colaboratorii, 2eme Symp. Europ. Inhibit. Corr., Ferrara,p. 751
5. DUPART, M., Corrosion, **35**, nr. 9, 1979, p. 392
6. HATCH, G.B., Mat. Prot., **8**, nr. 11, 1969, p. 31
7. PRYER, M.J. și colaboratorii, J. Electr. Soc., **99**, nr. 12, 1962, p. 542
8. TAKASHI, O., Brevet Japonia, 7.421.223, 1974, 30 mai
9. JUCHSIEWICZ, R. și colaboratorii, Brevet SUA, 3.822.998, 1974, 9 iulie
10. KORPICS, C., Brevet SUA, 3.791.855, 1974, 12 februarie
11. NAGAHISA, M., Brevet SUA, 3.876.574, 1975, 8 aprilie
12. PERSIANȚEVA, V.P. și colaboratorii, Issled. Korr. Metal, **5**, 1969, p. 41
13. FUJII, S. și colaboratorii, 2eme Symp. Europ. Inhibit. Corr., Ferrara, 1965, p. 829
14. WEISTUCH, A. și colaboratorii, Mat. Prot., **10**, nr. 4, 1971, p. 11

Scurte comunicări

ION OPRIŞ, CARMEN TOFAN, VICTOR CIGOLEA

Obţinerea acizilor naftenici sintetici prin oxidarea catalitică a unui petrol greu

Necesitatea obţinerii acizilor naftenici sintetici rezultă din faptul că, pe de o parte, cantitatea de acizi naftenici este mică faţă de cerinţe, iar pe de altă parte, unii producători potenţiali nu sunt interesaţi în separarea lor.

Din studiul literaturii de specialitate se reţine că cea mai simplă metodă de obţinere a acizilor naftenici este oxidarea unor fracţiuni petroliere virgine cu un conţinut relativ mare de hidrocarburi naftenice [1-5].

În acest scop s-a conceput şi realizat o instalaţie pentru oxidarea unor fracţiuni petroliere lichide, compusă dintr-un reactor cilindric din sticlă, prevăzut cu un barbotor de aer, un termometru şi un refrigerent. Reactorul a fost introdus într-un cuptor cu încălzire electrică controlată; debitul de aer necesar oxidării fiind măsurat cu un debitmetru cu capilară [6].

În lucrarea [7] s-au prezentat condiţiile de lucru şi rezultatele experimentale obţinute în urma oxidării unor fracţiuni petroliere cu aer, în prezenţa catalizatorului naftenat de mangan. Rezultatele bune obţinute în cazul fracţiunii de petrol greu rafinat, au determinat pe autori să selecţioneze această materie primă pentru un studiu ulterior. Acest studiu este prezentat în lucrarea de faţă.

Unele caracteristici ale materiei prime sunt:

Densitate, 20°C g/cm^3	Punct de inflamare, °C	Interval de distilare, °C	
		iniţial	final
0,888	145	308	360

Condiţiile de lucru sunt [8]:

* temperatura: 120°C; 130°C;
* catalizator: naftenat de mangan; naftenat de cobalt;
* concentraţie catalizator: 1 g/100 ml;
* debit de aer: 30 l/h;
* volum de petrol supus oxidării: 80 ml.

În paralel a fost supus oxidării şi petrolul greu nerafinat în prezenţa naftenatului de mangan la 120°C şi 130°C.

Pentru a elimina efectul unor posibili inhibitori s-au efectuat şi oxidări ale petrolului rafinat şi nerafinat în prezenţă de naftenat de mangan şi 1% masă porofor, la 120°C şi 130°C.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în figurile 1 şi 2.

Se poate observa (fig. 1) că, pentru condiţii identice de oxidare, indicele de aciditate este mai mare în cazul lucrului la temperatura de 130°C, iar perioada de inducţie este mult mai mică în cazul întrebuinţării poroforului.

Se constată că cele mai bune rezultate în privinţa posibilităţii conducerii reacţiei de oxidare în acest dispozitiv experimental, se obţin pentru petrolul greu nerafinat. Aceasta se explică prin faptul că, prin rafinare, (cu acid sulfuric [3]) sunt îndepărtate hidrocarburile alchilaromatice şi, probabil, scade numărul de legături carbon-hidrogen din poziţia α (faţă de inelul aromatic), care se oxidează cu viteză mult mai mare.

Prof. dr. ing. ION OPRIŞ, ing. CARMEN TOFAN, ing. VICTOR CIGOLEA, Universitatea "Petrol Gaze", Ploieşti

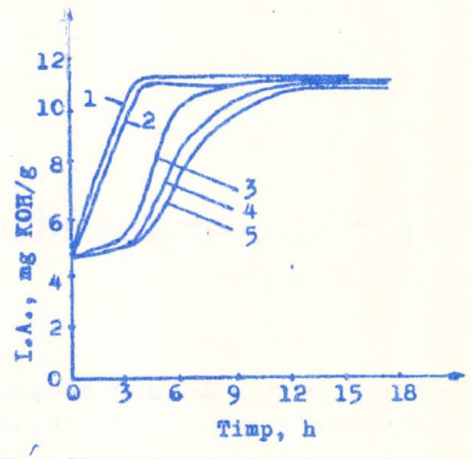


Fig. 1. Variația indicelui de aciditate în funcție de timp, pentru petrolul greu rafinat, la 120°C și 130°C, catalizator naftenat de mangan sau cobalt, în prezență și în absență de porofor.
1- naftenat mangan, porofor, 130°C; *2*-naftenat mangan, porofor, 120°C; 3 - naftenat mangan, 130°C; *4* - naftenat mangan, 120°C; *5* - naftenat cobalt, 130°C

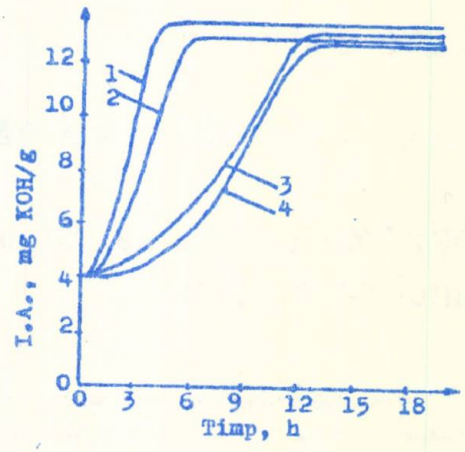


Fig. 2. Variația indicelui de aciditate în funcție de timp, pentru petrolul greu nerafinat, la 120°C și 130°C, catalizator naftenat de mangan, în prezență și în absență de porofor.
1- naftenat mangan, porofor, 130°C; *2*-naftenat mangan, porofor, 120°C; *3* - naftenat mangan, 130°C; *4* - naftenat mangan, 120°C

Examinând comparativ valorile indicelui de aciditate după primele trei ore de oxidare se constată că, în absența poroforului, acestea scad în ordinea: petrol rafinat + 1% naftenat de mangan la 130°C; petrol rafinat + 1% naftenat de mangan la 120°C; petrol rafinat + 1% naftenat de cobalt la 130°C; petrol nerafinat + 1% naftenat de mangan la 130°C; petrol nerafinat + 1% naftenat de mangan la 120°C. După 12 h de oxidare, valorile indicelui de aciditate scad în ordinea: petrol nerafinat + 1% naftenat de mangan la 130°C; petrol nerafinat + 1% naftenat de mangan la 120°C; petrol rafinat + 1% naftenat de mangan la 130°C; petrol rafinat + 1% naftenat de mangan la 120°C; petrol rafinat + 1% naftenat de cobalt la 120°C.

Concluzii

* Materia primă cea mai adecvată scopului propus este petrolul greu nerafinat.
* Întrebuințarea poroforului are un efect favorabil, reducând perioada de inducție.
* Urmărind conversia prin indicele de aciditate, se constată că naftenatul de mangan este un catalizator mai activ decât naftenatul de cobalt.
* Cele mai bune rezultate, în privința valorii indicelui de aciditate, s-au obținut la oxidarea petrolului greu nerafinat în următoarele condiții:
  - temperatură: 130°C;
  - debit de aer: 30 l/h;
  - catalizator: naftenat de mangan (1 g/100 ml);
  - porofor: 1% masă față de materia primă.

Bibliografie

1. ILIUȚĂ, L. și BULEARCĂ, M., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 7, 1986, p. 574
2. ZEINOLAV, B.K. și NURIEB, L.G., Azerb. Naftkhoz., **26**, 1986, p. 799
3. ZEINOLAV, B.K. și NURIEB, L.G., Azerb. Naftkhoz, **11**, 1981, p. 67
4. AKHUNDEVA, A.P., Akad. Nauk. Az. S.S.R., **12**, 1982, p. 105
5. MERDOVA, H. și SADYKAN, V., Khim. Tekhnol. Topl. Masel., **1**, 1988, p. 29
6. OPRIȘ, I. și CIGOLEA, V., Studiu de laborator al oxidării unor fracțiuni petroliere pentru obținerea de acizi naftenici sintetici, Raport de cercetare, Contract de cercetare științifică nr. 37/1992 între Universitatea Ploiești și Ministerul Învățământului.
7. TOFAN, C., MEIROȘU, L., CIGOLEA, V. și OPRIȘ, I., Obținerea acizilor naftenici sintetici. Studiu de laborator. Lucrări științifice, Industria de petrol și gaze-prezent și perspective. Secția: chimie, tehnologia petrolului, petrochimie, Ploiești, 14-15 mai 1992, p. 78
8. OPRIȘ, I., CIGOLEA, V. și TOFAN, C., Studiu de laborator al oxidării unor fracțiuni petroliere pentru obținerea de acizi sintetici, Raport de cercetare, Contract de cercetare științifică nr. 1094/2553/1993 între Universitatea Ploiești și Ministerul Învățământului.

Scurte comunicări

MIHAI BELCU

Îmbunătățirea performanței reactoarelor pentru oxidarea bioxidului de sulf

Printre variantele tehnologice pentru fabricarea industrială a acidului sulfuric, există una din care se elimină gazele reziduale cu un conținut de bioxid de sulf sub 100 ppm, ceea ce corespunde unui grad de conversie globală de peste 99,9% [1].

Diferențele față de procedeul clasic constă în utilizarea unor gaze mai concentrate (10,5% SO_2) și includerea în reactor a unui al cincilea strat de catalizator, răcirea între straturile 4 și 5 fiind realizată prin amestecare cu aer proaspăt rece. Pentru a verifica propunerea respectivă, s-a utilizat un program de proiectare optimală a reactorului de oxidare a bioxidului de sulf [2,3], cu ajutorul căruia s-au comparat varianta "clasică" a dublei catalize și varianta cu 5 straturi propusă.

În figura 1 se reprezintă variația consumului specific de catalizator, în funcție de concentrația gazelor introduse în reactor, la diverse valori ale conversiei finale impuse. Împărțirea catalizatorului în 5 straturi reduce la aproximativ jumătate necesarul față de varianta curentă cu 4 straturi. În toate variantele de calcul, primul strat a cuprins întreg domeniul permis al temperaturilor de lucru ale catalizatorului (420÷600°C).

În figura 2 se reprezintă variația temperaturilor de intrare în straturile 2 și 3 la diverse concentrații inițiale ale bioxidului de sulf. În reactorul cu 5 straturi, eficiența sporită a catalizatorului este determinată de amplificarea vitezelor de reacție prin funcționarea la temperaturi simțitor mai ridicate. Stratul 4 la acest tip de reactor este caracterizat de temperaturi de intrare între 510÷ 560°C, ducând, de asemenea, la o viteză de reacție sporită. În ceea ce privește ultimul strat, în toate variantele realizând un grad de conversie de 99,9% temperatura de intrare a corespuns cu limita minimă admisă (420°C). Al cincilea strat reprezintă o etapă de finisare, în care oxidarea ultimelor 1% ÷ 1,5% din bioxidul transformat în reactor permite ca celelalte straturi să beneficieze de un regim termic mult mai favorabil. Regimul optim de lucru este prezentat în tabelul 1.

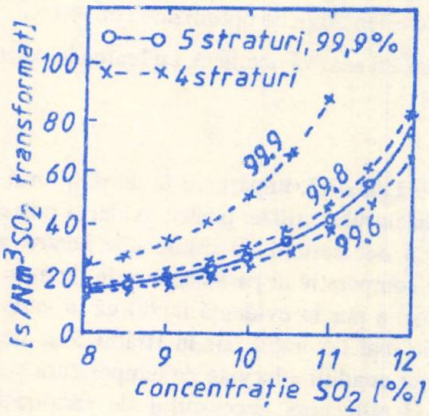


Fig.1. Influența concentrației inițiale a bioxidului de sulf și a valorii gradului de conversie finală impus asupra consumului specific de catalizator - volum catalizator (m^3)/[Debit (Nm^3 amestec gaz) *Concentrație inițială SO_2 (Nm^3 SO_2 inițial/Nm^3 amestec gaz) *Conversie finală (Nm^3 SO_2 transformat/ Nm^3 SO_2 inițial)]=(s/Nm^3 SO_2 transformat)

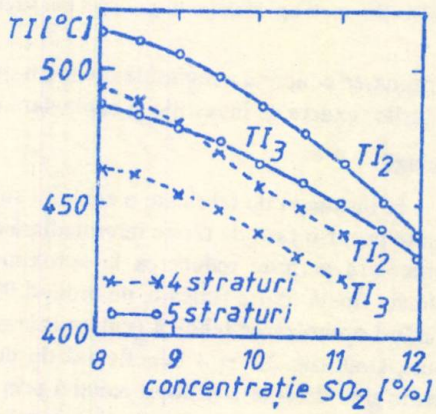


Fig.2. Variația temperaturilor de intrare în straturile 2 și 3, în funcție de concentrația inițială a bioxidului de sulf

Dr.ing. MIHAI BELCU, Univesitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

PARAMETRII DE LUCRU DETERMINÂND UN CONSUM MINIM DE CATALIZATOR

(gaze cu 10,5% SO_2, 10,5% O_2, conversie finală pe reactor = 99,9%)

Nr. strat	Temperatură, °C		Grad conversie, %		timp contact	SO_2 %	O_2 %	SO_2/O_2
	intrare	ieşire	intrare	ieşire				
1	420	600	0	59.7	0.539	10.5	10.5	1
2	476	545	59.7	82.7	1.129			1
3	457	487	82.7	92.6	2.1			1
4	546	562	2.4	77.6	0.085	0.93	6.55	7
5	420	424	77.6	98.7	0.872	0.66	10.8	16.4
Total	4,725 s							

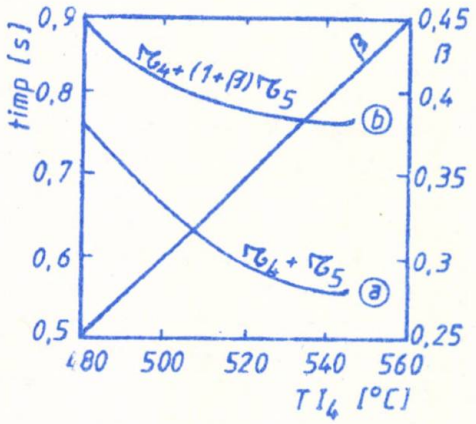


Fig.3. Variaţia timpilor de contact necesari pentru etapa postabsorbţie intermediară, în cazul reactorului cu 5 straturi, în funcţie de temperatura de intrare în stratul 4 (β = moli aer răcire/mol gaz ieşit din stratul 4)

Trebuie ţinut totuşi cont că în acest caz criteriul tehnic de optimizare ales la elaborarea programului de modelare a reactorului se distanţează de optimul economic, datorită includerii unui nou parametru, inexistent în cadrul procedeului "clasic", şi anume consumul de aer de diluţie introdus după al patrulea strat. Pentru determinarea optimului real este necesar să se pună în balanţă creşterea cantităţii de catalizator cu scăderea consumului de energie, a suprafeţelor de transfer termic şi a volumului unor utilaje în cazul în care domeniul de lucru al stratului 4 este situat la temperaturi mai scăzute. Variaţia volumului de catalizator necesar, proporţională cu suma timpilor de contact corectată, este relativ neimportantă (sub 3% din timpul total pe reactor pentru o reducere cu 30% a fracţiei de diluţie), după cum reiese şi din graficul din figura 3, care poate fi utilizat pentru calcule orientative de optimizare economică.

Determinarea concretă a regimului de lucru optim impune însă o analiză detaliată, cu luarea în consideraţie a costurilor exacte de investiţie şi exploatare în situaţia dată .

Concluzii

În instalaţia de fabricare a acidului sulfuric prin dublă cataliză, împărţirea în două straturi diferite, separate printr-o fază de răcire intermediară cu aer, a catalizatorului utilizat pentru oxidarea postabsorbţie intermediară permite reducerea la aproximativ jumătate a necesarului de catalizator pentru grade de conversie finală foarte ridicate, de ordinul 99.9%. Studiul comparativ al parametrilor de lucru în condiţii asigurând optimizarea tehnică (volum minim de catalizator) a pus în evidenţă faptul că în varianta cu 5 straturi, straturile 2,3 şi 4 beneficiază de un regim termic mai favorabil, iar în stratul 5 se deplasează puternic spre dreapta echilibrul reacţiei prin asigurarea unor condiţii adecvate de temperatură şi raport al reactanţilor. Creşterea concentraţiei gazelor prelucrate şi reducerea necesarului de catalizator poate determina costurile de exploatare şi investiţie apropiate între cele două procedee. În cazul, foarte probabil, în care din considerente ecologice se va reduce în continuare limita pentru concentraţia admisibilă a bioxidului de sulf în gazele reziduale, este posibil ca în viitor acest tip de reactoare cu 5 straturi să devină varianta tehnologică uzuală.

Bibliografie

1. BROWDER,T., Int. Conf Sulphur , **87**, 5-8 april Houston-Texas, 1987, p.235
2. BELCU,M., ISOPESCU,A. şi PINCOVSCHI,E., Rev. Chim.(Bucureşti), **34**, nr.2, 1983, p.131
3. BELCU,M. şi PINCOVSCHI,E. Rev.Chim(Bucureşti), **45**, nr.5, 1994, p.409

Recenzie

BANCIU, M. D. şi BALABAN, A. T., **"C.D.NENIŢESCU - VIAŢA ŞI OPERA**
Ed. Academiei, Bucureşti 1995, 255p

Apărut într-o sobră şi adecvată prezentare grafică, la Editura Academiei, volumul omagial închinat profesorului C.D.Neniţescu - recunoscut în întreaga lume ca unul din "arhitecţii chimiei organice moderne" - marchează un eveniment deosebit şi anume împlinirea a 25 de ani de la moartea sa, în iulie 1970.

Autorii, profesorii Mircea D. Banciu şi Alexandru T.Balaban, academicieni şi discipoli ai binecunoscutului "Magistru" de la Facultatea de Chimie Industrială a Politehnicii bucureştene reuşesc să prezinte personalitatea complexă a marelui profesor, atât ca om, cât şi ca savant de reputaţie mondială.

Pline de dragoste şi de admiraţie pentru profesor, paginile cărţii îmbină afectul cu prezentarea, nu numai riguros ştiinţifică ci şi atractivă, a realizărilor ştiinţifice ale marelui savant.

Structurată în trei părţi distincte: Viaţa, Opera şi Anexe, lucrarea reprezintă o armonioasă prezentare a aceluia care "a putut cumula într-o singură fiinţă atâtea calităţi care rareori apar simultan: cadru didactic de excepţie, cercetător de elită, inteligenţă, curaj, patriotism, atractivitate, spirit organizatoric şi tenacitate".

Cu o atenţie şi meticulozitate deosebită este prezentată, în prima parte, în date, dintre care unele inedite, viaţa profesorului, etapele formării şi desăvârşirii personalităţii sale, pe capitole: familia, elev, student, doctor inginer, cadru didactic la Facultatea de Ştiinţe din Bucureşti, profesor la Institutul Politehnic din Bucureşti, autor de tratate de specialitate, cercetător, academician, recunoaşterea sa în chimia internaţională.

Partea a doua a volumului,"Opera", este de o remarcabilă valoare ştiinţifică prin trecerea în revistă a direcţiilor de cercetare abordate de şcoala profesorului C.D Neniţescu: cercetări în domeniul derivaţilor indolului şi pirolului, cercetări în clasa nitroderivaţilor, cercetări asupra petrolului românesc, reacţii catalizate de $AlCl_3$, sinteze şi reacţii ale sărurilor de piriliu (multe dintre ele care-i poartă numele), mecanismul alchilării aromatice, cercetări în domeniul ciclobutadienei, al izomerilor de valenţă ai anulenelor, reacţii prin ioni de carboniu, reacţii de oxidare, adiţii şi eliminări, preocupări în domeniul tehnologiei chimice. Un capitol separat este destinat descoperirilor simultane şi disputelor de prioritate. Luate individual, fiecare din aceste capitole reprezintă adevărate bijuterii chimice, atât prin noul adus în ştiinţă de marele savant, cât şi prin capacitatea de sinteză şi reliefarea originalităţii, care aparţine autorilor volumului.

Lucrarea este întregită cu partea a treia intitulată "Anexe", care constituie o listă a numeroaselor lucrări publicate în periodice, a cărţilor de specialitate, a brevetelor de invenţii, a lucrărilor de doctorat efectuate sub conducerea sa, precum şi o interesantă înşiruire a lucrărilor citate în literatura străină.

Ca un omagiu, mai multe articole dedicate "Magistrului", apărute în ţară şi în străinătate, revăd cu această ocazie lumina tiparului.

Volumul se încheie cu reproducerea discursului "Meditaţii asupra relaţiilor dintre ştiinţă şi tehnică", susţinut de profesorul C.D.Neniţescu, cu puţin înaintea morţii sale, la o sesiune a Academiei Române şi care reprezintă o mărturisire de credinţă. Patriot, conştient de pericolul birocratizării sistemului obligatoriu de cercetare aplicativă forţată, contractuală, C.D.Neniţescu se ridică hotărât împotriva acestuia.

Cartea reprezintă pentru generaţiile de specialişti care l-au cunoscut, un prilej de reflecţii şi pioasă aducere aminte, iar pentru viitorii tineri chimişti, un îndemn de a tinde spre piscuri, spre înălţimile ştiinţei atât de mult îndrăgită de marele profesor.

N. RĂDULESCU

Cronică

CONFERINŢA INTERNAŢIONALĂ DE CHIMIE ŞI MAREA MEDITERANĂ - MEDITERRANEANCHEM
23-27 mai 1995, Taranto, ITALIA

În perioada 23-27 mai a.c. a avut loc la Taranto în Italia prima conferinţă internaţională MEDIRRANEANCHEM.

Conferinţa a fost organizată de Societatea Italiană de Chimie, Consiliul Naţional de Cercetare şi Consorţiul Interuniversitar, "La chimica per Ambiente" sub auspiciile comisiei de mediu a Comunităţii Europene a Asociaţiei Internaţonale pentru Calitatea Apei (IAWQ), şi numeroase instituţii naţionale italiene: Ministerul Cercetării Ştiinţifice şi Tehnologice, Ministerul Mediului, Ministerul Agriculturii şi Resurselor Agricole, Alimentare şi Forestiere, Institutul Politehnic din Bari, precum şi Universitatea Leece, Potenza din Bari.

Manifestarea a beneficiat de sprijinul unor unităţi mari cu profil chimic din Italia cât şi a autorităţilor locale din regiunea Apulia şi oraşul Taranto.

Au participat peste 300 de specialişti din învăţământul superior, cercetare şi producţie din 29 ţări: Albania, Algeria, Anglia, Austria, Belgia, Bulgaria, Cipru, Croaţia, Egipt, Elveţia, Franţa, Germania, Grecia, Israel, Italia, Libia, Malta, Maroc, Portugalia, România, Rusia, Slovenia, Spania, Tunisia, Turcia, Ucraina, precum şi din Statele Unite şi Australia.

Lucrările conferinţei s-au desfăşurat în cadrul a 5 secţiuni, fiecare având subsecţiuni, sub formă de conferinţe plenare, prezentări orale şi postere, după cum urmează:

A Cicluri biogeochimice (Interacţiuni aer-apă marină; Marea Mediterană şi speciaţia metalelor; Eutrofizare marină; Exploatarea biomasei algale; Sedimente marine).

B Poluanţi ai mediului (Procese de epurare a apelor; Micropoluanţi organici; Marea Mediterană şi radionuclizii; Agricultura şi poluarea; Prevenirea poluării).

C Calitatea apelor litorale (Strategii de monitorizare; Procedee analitice şi asigurarea calităţii).

D Contaminarea mărilor cu produse petroliere (Bioremedierea poluanţilor organici şi mecanisme; Tratamente chimice).

E Contaminarea mărilor cu materiale plastice

În program au fost incluse 9 conferinţe plenare, 179 de lucrări susţinute oral sau sub formă de postere şi 4 mese rotunde.

Conferinţa a fost deschisă de prof.dr.Ivano Bertini de la Universitatea din Florenţa, preşedintele Societăţii de Chimie din Italia. Scurte alocuţiuni au rostit dr. Hugo Carone, responsabil cu probleme de protecţia mediului în Consiliul provinciei Apulia, dr. M.Henze - reprezentantul IAWQ şi prof.dr.Pietro Tundo de la Universitatea din Veneţia, directorul Consorţiului Interuniversitar "Chimia pentru mediu", preşedintele executiv al Conferinţei.

Conferinţele plenare au fost prezentate de personalităţi de renume în domeniu, după cum urmează: "Modificarea apelor litorale sub impactul cu nutrienţii din apele curgătoare-transformarea nutrienţilor şi producţia de material organic" - prof.dr.T.C.Malone de la Universitatea din Maryland, Cambridge, USA; "Noi tehnologii pentru reducerea impactului produselor petroliere asupra apelor litorale" dr.B.Tramier-Societatea Elf-Aquitaine, Paris; "Speciatia metalelor în Marea Mediterană" - prof.dr. M.Branica - Centrul de Cercetări Marine Zagreb, Institutul Rudjer Boskovic, Croaţia, "Poluanţi organici în vestul Mării Mediterane" - prof.dr.J.Albaiges - CIS - CSIC Barcelona, Spania; "Răspândirea, comportamentul şi transformarea poluanţilor organici în nămoluri menajere" - dr.W.Giger, EAWAG, Elveţia; "Bioremedierea - o mână de ajuror naturii" - prof.dr.RR. Chianelli-Corporaţia de Cercetări şi Inginerie Annadale, New Jersey, SUA; "Producerea naturală a compuşilor organohalogenaţi în medii marine şi terestre" - prof.dr.E.W.B. de Leear-Institutul de Ştiinţa Mediului - Olanda; "Răşini impregnate cu solvenţi conţinând acid tiofosforic pe Amberlite XAD-2-extracţia cuprului şi comparaţie cu extracţia lichid-lichid-prof.dr.A.Warshawsky-Institutul de Ştiinţe Weismann, Rehovot, Israel; "Asupra aplicaţiilor materialelor plastice în mediul marin" - prof.dr.E.Martuscelli-Consiliul Naţional al Cercetării, Institutul de Materiale Plastice din Napoli.

La această prestigioasă manifestare ştiinţifică internaţională, România a fost reprezentată prin două lucrări: "Determinarea microelementelor din unele zone ale litoralului Mării Negre" - autori S.Birghilă de la Universitatea "Ovidius" Constanţa şi G.E. Baiulescu de la Universitatea Bucureşti şi "Controlul analitic în treapta de epurare finală a apelor reziduale din Petromidia SA" - autor E.Chirilă de la Universitatea "Ovidius" Constanţa.

În încheierea conferinţei, prof.dr. Franco Dell'Erba de la Institutul de Oceanografie din Taranto a mulţumit tuturor participanţilor pentru contribuţia adusă succesului acestei manifestări.

Prin problematica abordată, prima Conferinţă Internaţională "Mediterraneanchem" a realizat o prezentare completă, bogat fundamentată ştiinţific, atât a situaţiei actuale a surselor de poluare ale Marii Mediterane, a ciclurilor biogeochimice de transformare a poluanţilor în mediul marin cât şi a procedeelor avansate de reducere a impurificării efluenţilor şi a tehnicilor analitice moderne de control al calităţii apelor.

Contactul direct între specialiştii prezenţi, implicaţi în cercetarea şi asigurarea calităţii mediului marin, a permis stabilirea unor noi relaţii în vederea colaborării viitoare în scopul protejării şi restabilirii echilibrului ecologic în Marea Mediterană.

E. CHIRILĂ
S. BIRGHILĂ

Compuşi parachinometanici. IX.

Căutarea interferenţei chimiei compuşilor *p*QM-ici în metabolismul compuşilor din grupa catehinelor, flavonelor, antocianilor etc. a dus la explorarea unor direcţii de reacţie destul de interesante. Cu toate acestea este corect să se ţină seama de faptul că în decursul evoluţiei mecanismelor de reacţie, stabilizarea unui anumit mecanism de reacţie se face prin considerarea de către biosistem a tuturor posibilităţilor de reacţie a compuşilor, care urmează să constituie obiectul respectivelor procese metabolice. Altfel spus, biosistemele au tendinţa naturală a celei mai depline valorificări ale potenţialelor informaţionale înglobate în structurile asupra cărora acţionează (potenţiale informaţionale intrinseci) indiferent dacă acei compuşi sunt rezultatele sintezei proprii sau dacă este vorba despre compuşi alogeni în raport cu biosistemele respective. Din acest motiv, în cele ce urmează se va ţine cont de aceste posibilităţi, astfel încât să fie prezentate atât situaţiile în care este posibilă utilizarea structurilor *p*QM-ice cât şi situaţiile în care acest lucru nu este posibil şi deci există soluţii, să zicem, alternative. Pentru moment va fi examinată posibilitatea valorificării metabolice a flavonolilor, care constituie o grupă extrem de numeroasă şi diversificată structural. Deosebit de semnificativ rămâne încă faptul că flavonolii însoţesc în multe situaţii flavonolele şi chiar se cunosc unele cazuri în care proveniența lor din flavone este demonstrată prin prezenţa lor paralelă în acelaşi taxon. Sunt însă multe situaţii în care flavonolii nu mai sunt însoţiţi de flavonele corespunzătoare, ceea ce sugerează dispariţia acestora printr-o conversie totală în flavonoli. Raţiunile acestui fapt ar putea fi multiple. Cu toate acestea credem că merită să intre în discuţie două alternative. Prima ar fi că aceste flavone cad victimă unui proces oxidativ rezultat al evoluţiei generale a metabolismului, care devine tot mai oxidativ odată cu evoluţia. Acest lucru ar fi consonant cu necesităţile sporite de energie ale taxonilor pe măsura creşterii gradului de evoluţie. Creşterea corespunzătoare a potenţialului informaţional impunând un efort metabolitic pe măsură. O a doua alternativă ar fi aceea că, din contră, oxidarea flavonelor la flavonoli, nu ar fi un proces secundar, oarecum ieşit de sub control, ci cu un proces dirijat în vederea obţinerii anumitor rezultate. Desigur nu o creştere directă prin hidroxilare căci o asemenea creştere ar fi deosebit de modestă. Ar fi vorba mai degrabă de o creştere indirectă, care este rezultatul derivatizării acestei grupe -OH. În sprijinul acestei idei vine şi faptul că această derivatizare este în majoritatea cazurilor o glicozilare. Ceva mai mult, în foarte numeroase împrejurări este vorba despre o glicozilare la a cărei realizare participă nu mono

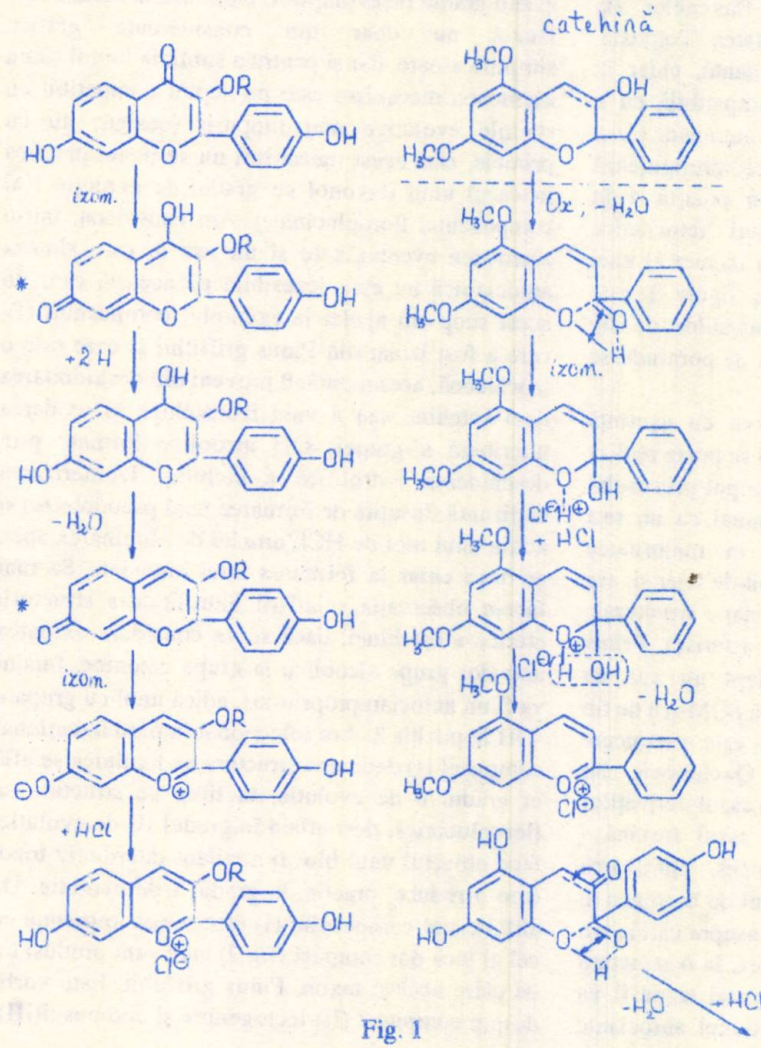


Fig. 1

ci dizaharide, ceea ce face ca ponderea celor două componente să fie practic egală. În lumina acestor precizări ar decurge concluzia că prin trecerea la flavonol şi apoi la derivatul glicozilat se realizează un compus foarte solubil şi deci şi circulant. Cu alte cuvinte flavonolii pot fi priviţi drept forma de transport a flavonelor. Un asemenea fapt ar fi de natură să explice şi modul specific în care se produce oxidarea căci fenomenul departe de a fi rezultatul unui proces oxidativ neselectiv, are un curs foarte particular. Mecanismul acestei oxidări este deosebit de interesant, el fiind un proces de hidroxilare a unei structuri heterociclice la zona nearomatică (pe care procesul o ignoră în mod preferenţial). Este un proces la fel de ciudat ca şi dehidrogenarea prin care se trece de la calcone la aurone. Totuşi trebuie remarcat faptul că prima ipoteză nu contravine celei de a doua, ele fiind mai curând complementare, întrucât cea de doua constituie (într-un fel, ca mecanism) dezvoltarea primei. Concluzând se poate spune că pe fondul creşterii evolutive a potenţialului oxidativ, se realizează oxidarea specifică a flavonelor (la poziţia 3) pentru a le mări mobilitatea. Totodată, acest fenomen de oxidare hidroxilantă, chiar în această poziţie, este pe deplin compatibilă cu o viitoare conversie a flavonelor în antocian. Ceva mai mult, o asemenea oxidrilare prefigurează dispariţia atomului de oxigen din poziţia 4 în perspectiva realizării unor structuri antocianice propriu-zise (flavona fiind şi ea un izomer al unei structuri de tip izoantocianic). În figura 1 este descrisă posibila formare a antocianilor de tip evoluat (cu grupare OH în poziţia 3) pornindu-se de la flavonoli.

După cum se poate observa cu uşurinţă trecerea de la flavonoli la antociani se poate realiza cu multă uşurinţă menţinând tot timpul procesului ocupată poziţia oxidrilică 3 (eventual cu un rest glucidic aşa cum se întâmplă în majoritatea antocianilor). Procesul este deosebit de lejer şi, aşa cum se observă, trece prin două etape structurale *p*QM-ice (marcate în figură prin asterisc). Prima etapă este o izomerizare (de fapt un caz de prototropie) care duce la o structură *p*QM-ică de tip ceto-flavenic. Cea de a doua etapă este o reducere de tip Q+2H- HQ (în care Q=chinonă, iar HQ=hidrochinonă), proces care în cazul derivaţilor *p*QM-ici a mai fost întâlnit în cazul fuscină - hidrofuscină [1]. Următorul proces, eliminarea grupei -OH din poziţia 4 cu atomul de hidrogen al grupei -OH din poziţia 7, situaţie asupra căreia am mai insistat [2], duce, de asemenea, la o structură *p*QM-ică de tip cetoflavenic. Acestei etape îi va urma o nouă izomerizare la amfionul antocianic (cei doi compuşi fiind electromeri). Formarea acestui compus este însoţită, aşa cum se poate observa din figura 1, de dispariţia grupei -OH din poziţia 4 şi deci de realizarea în heterociclu a configuraţiei antocianice caracteristice. Transformarea acestui amfion antocianic în antocianul propriu-zis, prin adiţia unei molecule de HCl, nu constituie o problemă de sinteză, etapa aceasta putând fi considerată ca fiind una dintre cele mai banale. Concluzând, am putea spune că această cale de conversie a flavonelor la antociani, prin formarea (poate şi ca formă de stocare, nu numai de transport) a flavonilor, este deosebit de simplă, ea comportând în esenţă o hidrogenare, o deshidratare şi o adiţie de HCl. Partea cea mai importantă a acestei căi de conversie rămâne formarea celor două structuri *p*QM-ice şi izomerizarea ultimei structuri cetoflavenice (*p*QM-ice) la structura amfionică antocianică. Subliniem faptul că pentru ilustrarea acestei sinteze am folosit ca model un flavonol fără grupare -OH în poziţia 5, adică un flavonol cu o componentă fluoroglucinică având gradul de evoluţie II. Opţiunea aceasta a fost făcută nu doar din considerente grafice simplificatoare, dar şi pentru a sublinia faptul că un asemenea mecanism este pe deplin compatibil cu stadiile evolutive mai timpurii (desigur nu cu primele, căci acest mecanism nu se poate practica în cazul unui flavonol cu gradul de evoluţie I al componentei floroglucinice). Am considerat, într-o asemenea eventualitate şi un caz în care sinteza antocianică nu este accesibilă pe această cale. În acest scop am apelat la exemplul compusului (I), care a fost izolat din Pinus griffithii şi care este o izocalconă, acesta putând proveni din deshidratarea unei catehine sau a unei izocatehine şi oxidarea ulterioară a grupei -OH alcoolice formate prin deschiderea hidrolitică a ciclului. Izomerizarea ciclizantă (însoţită de formarea unei pseudobaze) şi adiţia unui mol de HCl, urmată de eliminarea apei, ar duce chiar la formarea unui antocian. Să mai facem observaţia scindării hidrolitice a structurii eterice a catehinei, dacă se va considera oxidarea ambelor grupe alcoolice la grupe cetonice, finalul va fi un antocian propriu-zis, adică unul cu grupare -OH în poziţia 3. Am selecţionat în mod intenţionat compusul (I) deoarece structura sa ligninică se află în gradul 0 de evoluţie, în timp ce structura sa floroglucinică, deşi aflată în gradul III de evoluţie, face obiectul unui blocaj metilant interdictiv total, care o reduce, practic, la gradul I de evoluţie. De altfel cazul compusului (I) este reluat împreună cu cel al încă doi compuşi (fig.2) care sunt produşi tot de către acelaşi taxon, Pinus griffithii. Este vorba despre compusul (II)-tectogenina şi compusul(III)-

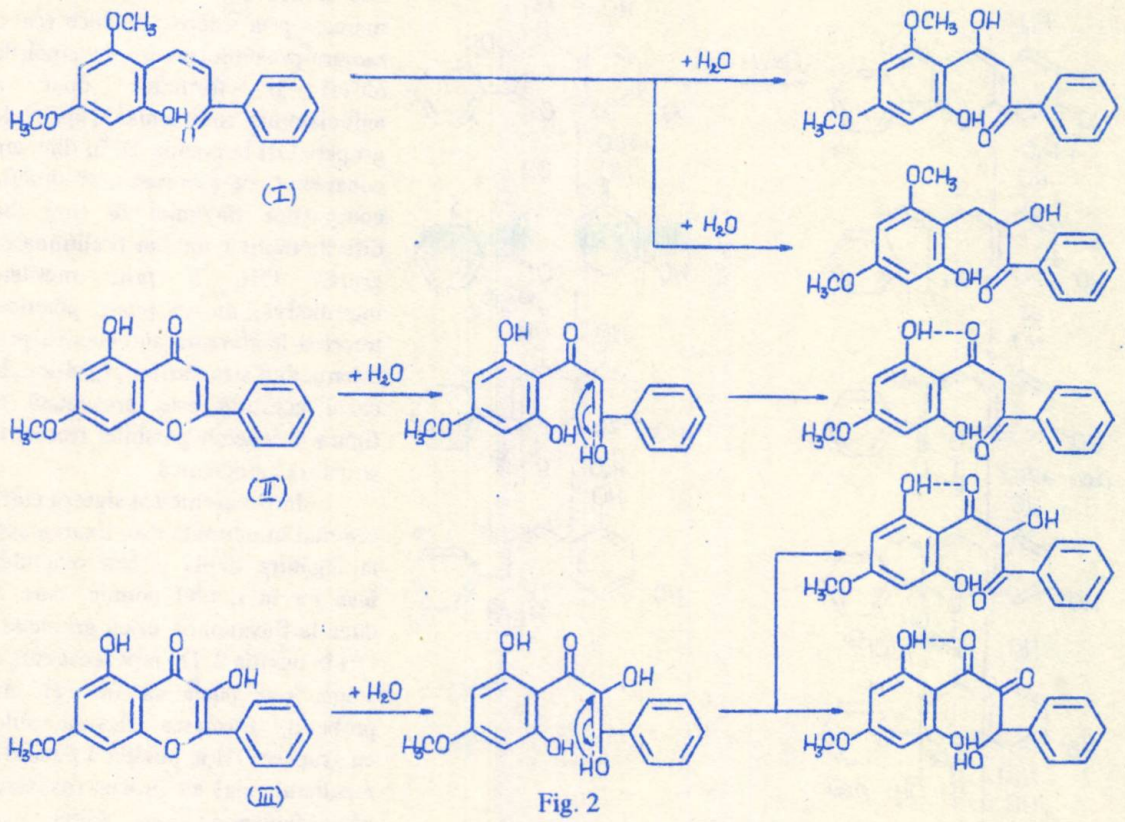


Fig. 2

izalpinina, adică o flavonă şi o izoflavonă. Toţi aceşti compuşi au în comun blocarea interdictivă metilantă a grupării OH fenolice din poziţia 7.

Prin procese hidrolidice, care duc la deschiderea heterociclului sau prin adiţia apei la legătura dublă a compusului (I), a fost pusă în evidenţă oxidarea la nivelul catenei C_3 ca şi eventualele relaţii genetice dintre compuşi. Astfel, în cazul adiţiei apei la compusul (I) cu gruparea OH în poziţia 4 se va forma un compus, care este convertibil în proantocian (enolizarea grupei CO, eliminarea ciclizantă a H_2O şi adiţia apei cu plasarea grupei -OH în poziţia 3). În cazul adiţiei inverse a apei la legătura dublă a compusului (I) adică al plasării grupei OH în poziţia 3, compusul (I) se dovedeşte a putea proveni din oxidarea catehinei după scindarea hidrolitică a heterociclului. Să observăm, de asemenea, şi posibilitatea compusului (III) de a forma la hidroliză, doi izomeri. Toate acestę procese pun în evidenţă un fapt deosebit de important din punct de vedere al biochimiei evolutive şi taxonomice. La nivelul acestui taxon (Pinus griffithii) are loc un proces de căutare a unei căi de sinteză. Din examinarea structurii compusului (I) deducem că aici a apărut posibilitatea practicării sintezei antocianice descrise în figura 1. De altfel în privinţa compusului (I) subliniem, în mod cu totul deosebit, raritatea sa. În mod curent în această cale metabolică se întâlneşte calcona cu structura schematică L- CH=CH-CO-F (în care L este grupa fenilică a structurii ligninice, iar F este grupa fenilică a structurii ligninice). În cazul compusului (I) structura este însă L- CO- CH=CH-F. După cum se poate observa, în cazul compusului (I) este vorba de o schimbare profundă a structurii componentei ligninice, ca şi cum ne-am găsi în prezenţa unui derivat cinamic de structură floroglucinică şi care ar acila un nucleu benzenic. Această structură, atât de neobişnuită, este marca unei situaţii foarte rare şi exprimă de fapt momentul în care calea metabolică aflată în curs de stabilizare încearcă diferitele variante posibile, adică momentul explorării potenţialului informaţional intrinsec al diferitelor scheme structurale. În acest sens în figura 3 sunt prezentate căile formării oxidative, din catehine atât a antocianilor arhaici (fără grupare OH în poziţia 3), cât şi a celor evoluaţi (având grupare -OH în poziţia 3).

În ambele situaţii au fost considerate acele căi de formare a respectivilor compuşi, adică antociani, în care nu sunt implicate structurile *p*QM-ice. Acest lucru a fost făcut datorită faptului că prezenţa catehinelor în natură, ca şi existenţa lor în toate gradele de evoluţie a componentelor lor ligninice, ridică problema poziţiei lor în raport cu sinteza antocianilor, consideraţi de noi ca finalitate metabolică a existenţei lor. Absenţa oxidării grupei

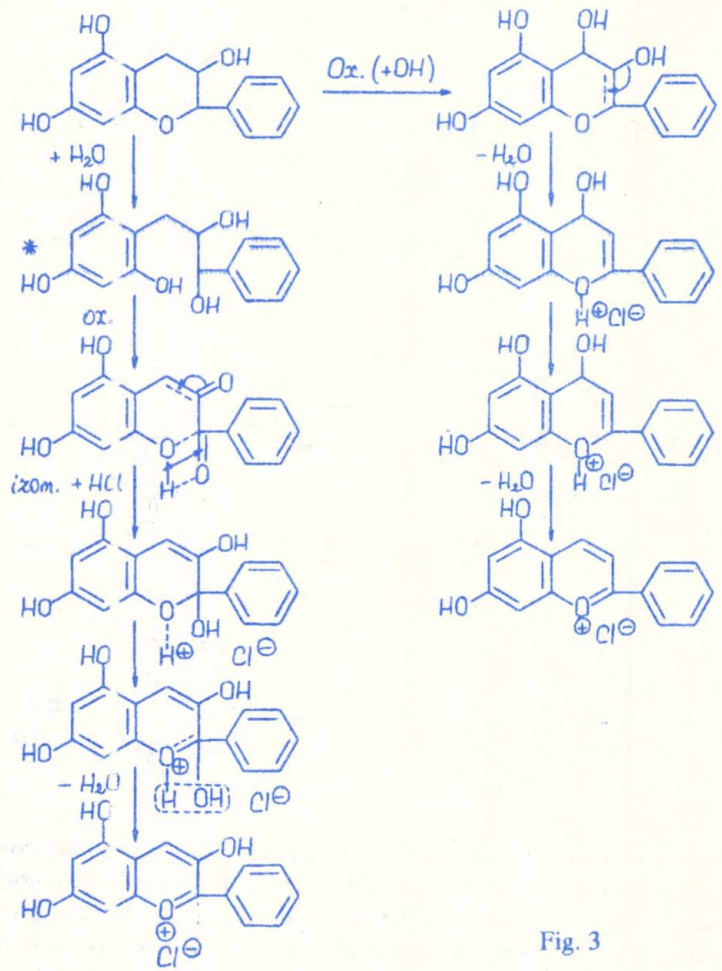


Fig. 3

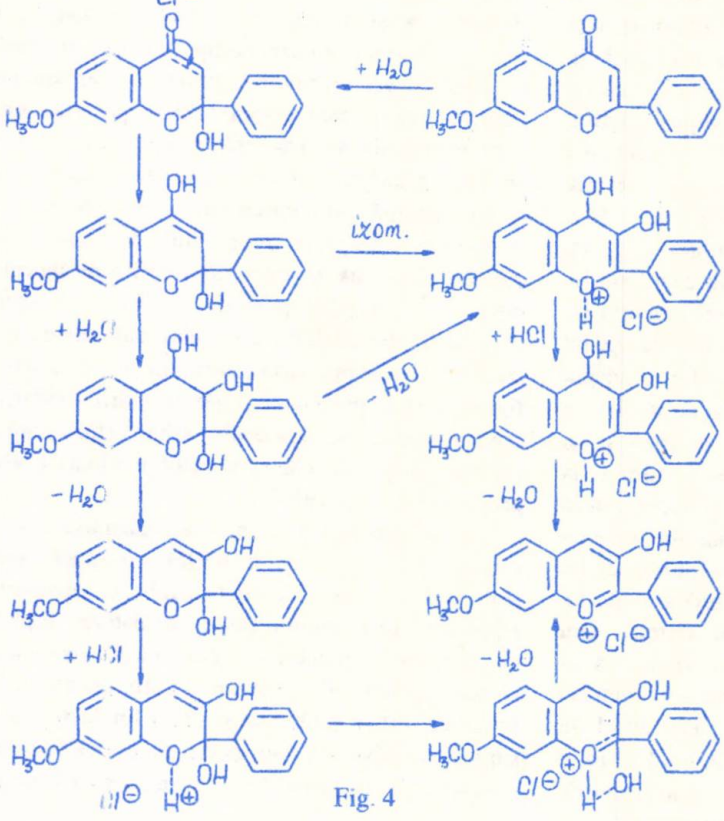


Fig. 4

OH numărul 3 din cadrul etapei marcate prin asterisc ar duce (ca și ramura proantocianică a schemei de altfel) la formarea doar a antocianului rudimentar (lipsit de grupare OH în poziția 3). În fine, am considerat, de asemenea, și situația compușilor flavonici în care din diferite motive, unul ar fi eliminarea grupei OH 7 prin metilare interdictivă, nu se poate practica, trecerea la stuctura antocianică prin intermediul structurilor *p*QM-ice. În cazul acestora este prezentată în figura 4 schema posibilei treceri la structura antocianică.

Într-o asemenea sinteză etapa cea mai importantă este fixarea apei la legătura dublă a heterociclului, însă nu în modul comun, care ar duce la flavanonol, ci cu gruparea -OH în poziția 2. De fapt acest curs al adiției s-ar putea să fie cel mai probabil, formarea flavanonolilor cu grupare OH în poziția 3 putând fi rezultatul unui alt proces (oxidarea unei flavanone sau adiția unei structuri epoxidice la gruparea OH fenolică). Formarea acestui compus de hidratare ar fi urmată de enolizarea grupei cetonice, care ar avea ca rezultat formarea compusului -cromenolic în care se observă existența unei structuri semiacetalice. În urma adiției unei molecule de apă legătura dublă din poziția 3,4 se va forma un derivat triolic pe care noi îl considerăm a fi adevăratul proantocian, deoarece numai de la acesta pot decurge reacții care să conducă la formarea unui antocian propriu-zis (adică având grupare OH în poziția 3) fără a fi necesare nici un fel de procese oxidative. Din acest punct, al formării derivatului triolic, procesul poate decurge în principiu pe două căi, după cum este eliminată o moleculă de apă între pozițiile 2 și 3 sau între pozițiile 3 și 4. Prin eliminarea între pozițiile 3 și 4 (adică -OH din poziția 4 și -H din poziția 3) se formează un 2-hidroxi--cromenol, compus încă susceptibil de scindarea legăturii eterice (care

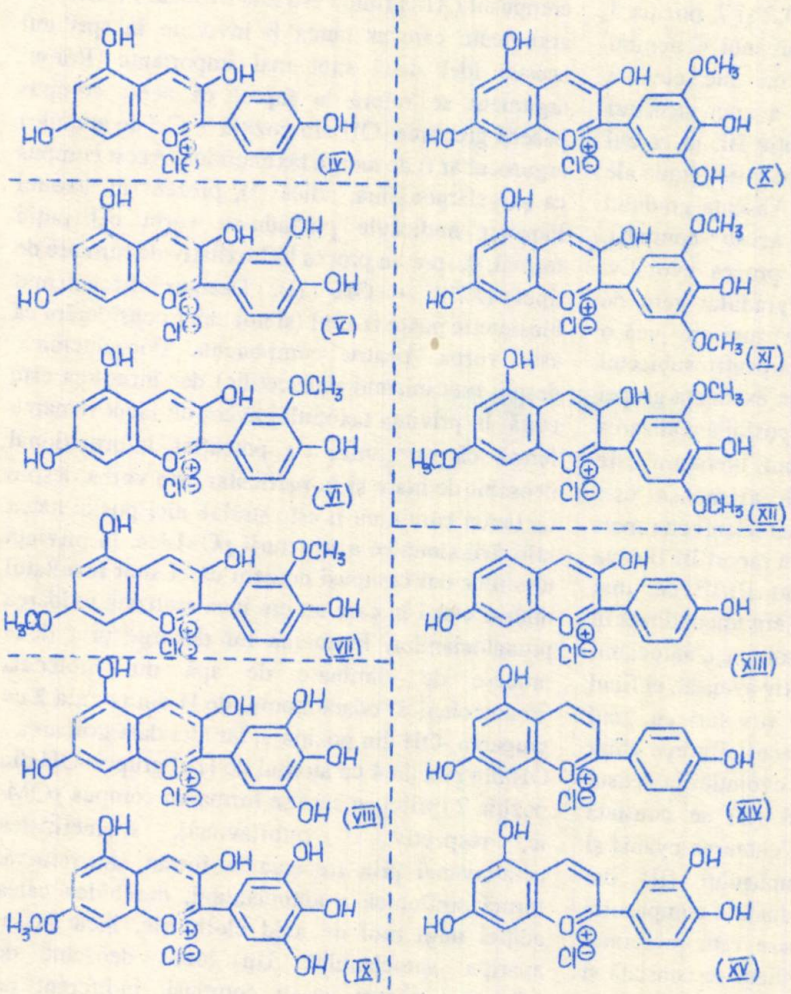


Fig. 5

este semiacetalică), dar care poate adiționa proton la atomul de oxigen eteric formând cuvenita sare de oxoniu. Această sare de oxoniu va elimina o moleculă de apă și în acest fel se va forma antocianul (fig. 4). Cealaltă cale presupune o eliminare 2-3 (adică - OH din poziția 2 și H din poziția 3). În acest fel se va forma un 3-hidroxi- -cromenol (pentru care posibilitatea scindării legăturii eterice este practic absentă). Adiția unui proton la atomul de oxigen eteric și formarea consecutivă a unei sări (clorhidrat) de oxoniu, va crea posibilitatea eliminării unei molecule de apă între pozițiile 1 și 4 (-OH din poziția 4 și H din poziția 1), printr-un proces transanular. Acest fapt va avea ca rezultat formarea aceleași structuri antocianice (fig 4). Aparte de admiterea sau respingerea mecanismelor propuse de noi, indiferent dacă se consideră cele cu sau cele fără participarea structurilor *p*QM-ice, noi respingem în mod categoric ideea formării antocianilor din proantociani (3,4-dihidro-2-fenil-flavani) fără participarea unui proces oxidativ, așa cum, de obicei, literatura susține. Afirmăm, de asemenea, că flavonele, flavonolii, dihidroflavonolii, catehinele și izocalconele sunt compuși care duc la formarea antocianilor în condițiile arătate de noi. Credem însă că problema, dată fiind importanța ei, ar merita o cercetare mai amănunțită și mai ales foarte strâns corelată cu temeinice considerații taxonimice, deoarece anumite indicații filetice ar fi de natură să orienteze în mod hotărâtor cercetarea într-o direcție de rezolvare corectă. Pentru moment, însă, vor fi prezentate principalele structuri antocianice, astfel încât să poată fi înțelese referirile făcute la sintezele lor în precedentele numere.

În ordinea prezentării lor, antocianii, sunt următorii: (IV) - pelargomidina (din Pelargonium zonale și peltatum, Centaurea dyahis, Dahlia sp., Papaver nudicaule și Salvia splendens și coccines); (V) - cianidină (din Centaures cyanis, Perilla ocimoides, Dahlia sp., și Lycoris radiata); (VI)-peonodină (din Peonia officinale și Viola tricolor); (VII)-rosinidină (din Peonia officinale și Viola tricolor); (VII)-rosinidină (din Primula rosea și polygonathus); (VIII)-delfinidină (din Delphinium consolida, Viola tricolor, Perilla ocimoides, Bladhia sieboldii și polen de Anemone coronaria); (IX)-mirtidină (din Althea rosea și nigra); (X)-petunidină (din Petunia hybrida, Lavandula pedunculata și pielița bobului de Vitis rotundifolia); (XI)-malvidină (din Malva sylvestris și Iris ensata) și din Bladhia sieboldi); (XII)-hirsutidină (din Primula hirsuta); (XIII)-nudiculină (din Papaver nudicaule); (XIV)-apigenidină (din Gesneria fulgess) și (XV)-luteolină-(din Bryum cryophilum) Stuctura antiocianilor se caracterizează printr-un număr de elemente variabile. Diferențele constau de fapt în gradul de hidroxilare și cele caracteristice se referă la componenta lignină. Există de fapt două categorii mari de antociani pe care îi putem numi antociani tipici și antociani rudimentari. Prima serie este cea a antocianilor tipici adică (IV)...(XII). Aceștia se caracterizează prin existența a trei grupări

hidroxilice, respectiv în pozițiile 3,5 și 7, poziția 3 fiind poziția caracteristică, pe care noi o numim "poziția antocianică". Ei sunt cu alte cuvinte compuși hidroxilați în poziția 3 a unor structuri floroglucinice cu gradul de evoluție III. În cadrul acestei grupe se pot observa ultimele trei grade ale evoluției componentei ligninice. Absența gradului zero sugerează concluzia că acești compuși, antocianii, sunt rezultatul unui proces evolutiv. Această situație (de absență a gradului zero de evoluție a componentei ligninice) mai are încă o consecință deosebit de importantă pentru subiectul discutat de noi: la acest nivel prin existența grupei OH fenolice (din poziția 4') este posibilă realizarea unei structuri *p*QM-ice, așa cum literatura este unanimă în a recunoaște. De asemenea este deosebit de important faptul că antocianii cu raport F/L de III/I sunt foarte rari, cei cu raport III/II ceva mai frecvenți, iar cei cu raport III/III cei mai frecvenți. Acest fapt este încă un argument direct în favoarea ideii noastre că acești compuși, antocianii sunt rezultatul unui proces evolutiv avansat, ei fiind în majoritate posesori ai unor structuri cu grad superior de evoluție. În cadrul acestei grupe chiar surprindem unele momente ale evoluției în sensul că în cazul compușilor (I) și (II) se constată prezența lor în același taxon (Centaurea cyanis și Dhalia) adică formarea compusului (II) din compusul (I) sau existența reziduală a compusului (I) pe lângă compusul (II) care este preferatul evoluției speciei. O situație similară se constată și în cazul compușilor (II) și (III) ambii prezenți în același taxon (Perilla ocimoides). Putem spune că în această situație asistăm la procesul:

III/I → III/II (Centaurea cyanis)

III/I → III/III (Perilla ocimoides)

Putem spune chiar că există o serie evolutivă III/I → III/II → III/III perfect ilustrată în cazul acestor antociani. De asemenea, se observă existența unor indiscutabile structuri ligninice în cazul compușilor (IV)-gradul I, (VI) și (VII)-gradul II și (XI) și (XII)-gradul III. Se observă, de asemenea, pentru compușii (VII), (IX) și (XII) existența unei metilări interdictive în poziția 7, ca și incompleta metilare în raport cu structura ligninică propriu-zisă în cazul compușilor (V), (VIII), (IX) și (X). Cea de a doua grupă de antociani, pe care noi o considerăm a fi cea a compușilor rudimentari, conține trei specimene respectiv, compușii (XIII),(XIV) și (XV), care au raporturile F/L de II/I și respectiv III/I și III/II.

După cum se poate constata este vorba de compuși ale căror structuri au grade inferioare de evoluție. Convingerea noastră este că cei mai rudimentari sunt compușii (XIV) și (XV), compusul (XIII) fiind ceva mai evoluat. Printre alte argumente care ar putea fi invocate în sprijinul acestei idei două sunt mai importante. Primul argument se referă la faptul că acest compus posedă gruparea -OH din poziția 3. Cel de al doilea argument ar fi de natură taxonomică. Acest compus ca și pelargonidina, adică (I), prezent în taxonul Papaver nudicaule putându-se vorbi cel puțin formal, despre un proces hidroxilativ de formare de tipul (XIII) + OH- (I). Desigur mecanismul biosintetic poate fi altul (și noi chiar considerăm că este vorba, pentru componenta floroglucinică, despre mecanismul poliacetilic) dar înrudirea este certă. În privința taxonului avem de făcut remarca fermă că este unul cu potențial informațional deosebit de mare și în particular este vorba despre un taxon căruia nu îi este străină nici posibilitatea utilizării sintetice a structurii *p*QM-ice. În privința ultimilor doi compuși credem că ei sunt rezultatul dintr-o etapă în care nu era încă realizată oxidarea proantocianilor. Formarea lor decurge prin două procese de eliminare de apă din molecula proantocianică: odată atomul de H din poziția 2 cu gruparea -OH din poziția 3, iar altă dată gruparea -OH din poziția 4 cu atomul de H al grupei -OH din poziția 7 (prilej cu care se forma un compus *p*QM-ic, respectiv o cetoflavonă). Izomerizarea cetoflavenei prin trecerea la forma electromeră, formă amfionică a antocianului, deschidea calea adiției unui mol de acid clorhidric, încheiat cu apariția antocianului. Un lucru deosebit de interesant pentru acești compuși, indiferent de categoria evolutivă din care fac parte este derivativizarea lor prin procese glicozilante. În această privință sunt importante, așa cum este normal, două elemente: unul referitor la aglicon și altul referitor la componenta glucidică. În privința aliconului, adică a antocianului, există reguli deosebit de limpezi care se pot sintetiza în cele ce urmează: a.Întotdeauna se glicozilează gruparea -OH din poziția 3 (așa cum se întâmplă și în cazul catehinelor sau al flavonolilor); b.După glicozilarea poziției 3, a doua glicozilare se produce la gruparea -OH din poziția 5; c.Nu se glicozilează poziția 7 (numită de noi poziția cetoflavenică). Se cunoaște desigur și o excepție de la această regulă. În legătură cu această grupă de reguli reamintim faptul că au loc în schimb metilări interdictive frecvente în poziția 7, iar în poziția 5 și încă și mai puțin în poziția 3 nu au loc asemenea procese. Nu mai puțin interesante sunt și constatările referitoare la componenta glucidică a antocianilor. Destul de rar se produc glicozilări cu trizaharide și dizaharide (primveroză și gențiobioză). În schimb monozaharidele sunt cele care constituie

componenta cea mai frecventă. În privința lor există însă unele trăsături deosebit de interesante. Toate aceste monozaharide sunt fără excepție aldoze. Ele sunt de două tipuri hexoze: glucoză, galactoză și pentoze: arabinoză și xiloză. Un caz oarecum aparte îl constituie ramnoza (o 6-metil-aldopentoză). Atât hexozele cât și pentozele sunt dintre acelea care participă la structura polizaharidelor parietale (celuloze, hemiceluloze hexozice, laminarină, gumă arabică, agaroză, agaro pectină etc.) sau chiar a unor polizaharide minore (polizaharide pentozice de tipul unor hemiceluloze cum ar fi xilani, arabani, xiloarabani etc.) Am spus că ramnoza ocupă o poziție specială, acest fapt se referă nu la faptul că nu ar participa la structura polizaharidelor parietale ci la faptul că, deși formal este o hexoză, ramnoza participă de regulă mai ales la structura pentozanilor. Acest fapt plasează metabolismul antocianilor într-o legătură strânsă cu metabolismul precursorilor ligninici, căci în afara componentelor ligninice antocianii se glicozilează în zaharuri tot din categoria metabolismului ligninic. S-ar putea spune chiar că este vorba despre "zaharuri ligninice" (adică asociate metabolismului ligninic prin participarea lor la structura unor polizaharide inseparabile de structurile ligninice) În orice caz, aparte de toate aceste considerații de ordin structural, rămâne ca foarte important faptul că antocianii (compuși dovediți ca putând exista în două forme izomere de tip *p*QM-ic) există în forma lor solubilă, ceea ce impune constatarea că este vorba de compuși cu mare mobilitate, de compuși circulanți. Desigur localizarea lor în corolă este o realitate, dar prezența lor și în alte structuri (cum ar fi polenul) ridică problema și a unui alt rol decât acela de pigment floral care se adresează numai organelor vizuale.

Bibliografie

1. ZAMFIR,M., Rev.Chim. (București), **45**, nr.10, 1994, p.925
2. ZAMFIR,M., Rev.Chim. (București), **46**, nr.2, 1995, p.179
3. BODEA, C., Biochimie vegetală, **II**, Ed. Academiei R.S.R., 1965, p.887

Mihai Zamfir

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

NF

ORGANIZAŢIE PATRONALĂ A PRODUCĂTORILOR DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA

"NITROFOSFOR"

Înfiinţată în anul 1995 organizaţia cuprinde toate combinatele chimice din România, care au produs şi produc îngrăşăminte chimice

NF

✳ Organizaţia este persoană juridică, constituită pe criteriul ramurei de activitate, autonomă, neguvernamentală, apolitică, fără realizare de profit

✳ Organizaţia se ocupă cu problemele tehnice, economice, comerciale şi sociale, ale combinatelor chimice producătoare de îngrăşăminte din România

Organizaţia răspunde la orice solicitare legată de activitatea combinatelor producătoare de îngrăşăminte chimice

NITROFOSFOR **N F**

Bucureşti

Splaiul Independenţei 202A, etaj 6, camera 20-21

Tel/Fax : 01/638 40 70/ 234

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT KÖNYVTÁRA 1883 INFORMÁCIÓS

Universul culorilor, într-un singur nume

POLICOLOR s.a.

BUCHAREST - ROMANIA
51, Theodor Pallady Av.
Phone: 01/630 57 30, Telex: 10 497
Fax: 01/321 22 72

Șansa Dumneavoastră de eliminare a stressului în realizarea dorințelor de eleganță și confort, la cele mai mici prețuri prin folosirea produselor noastre!

PENTRU ÎNTREȚINEREA AUTOTURISMELOR, AUTOVEHICULELOR:

FERUGINOL	545	soluție de îndepărtare a ruginii și fosfatare
DECALUX	P 479	decapant pastă pentru pelicule vechi
TOP DECANOL	D 279	decapant lichid pentru pelicule vechi
MAGNACHIT	6755	chituri poliesterice
ULTRACHIT	6756	chituri poliesterice
REPOXAD	3207	chituri epoxidic anticoroziv
NITROCHIT	2247	chit nitrocelulozic
GRUANT		grunduri anticorozive
EXTRACOREC	2110	grunduri cu uscare rapidă
GUDROPOL	3208	grund anticoroziv epoxi-poliamidic
EMAUR	5001	emailuri auto
EMASOLV	5065	diluant pentru emailuri auto
AUTOVOPANT	1205	mastic anticoroziv și antifonic
CARBUROL	2790	soluție pentru curățarea carburatoarelor
RADIPOL	30, 40,	lichid antigel
CLARVIZOL		lichid pentru curățat parbrize
POLUXIL	611	lichid lustruit
SOLODERM		pastă pentru spălarea mâinilor
TURBOSOLV		lichid pentru spălare motor

EMAILURI PENTRU RETUȘ

EMA SPRAY		sprayuri retuș
LUXACRIL	4300	emailuri acrilice opace
METACRIL	4305	emailuri acrilice metalizate
ACRILAC	4305	lac acrilic

PENTRU ÎNTREȚINEREA LOCUINȚEI

CERADEZIN		adeziv pentru gresie, faianță
TAPEFIX		adeziv pentru tapet
VINAROM	8206	vopsea diluabilă cu apă pentru interior
POLILUX	8205	vopsea diluabilă cu apă pentru interior și exterior
PALUX	6209	lac lucios pentru parchet
SUPERPALUX	6219	lac lucios și mat pentru parchet și lemn
ALSATIL	5072	emailuri pentru lemn și metal
PROXILIN 1 și 2		grunduri anticarie și antifungii

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

Produce:

- **hidroxid de sodiu soluție 50% NaOH solid și fulgi**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC - s)**
- **oxoalcooli (octanol, n-butanol, izobutanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform)**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, ierbicide, acaricide).**
- **produse pentru tratarea semințelor**

✻ Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
✻ Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și America)
✻ Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
✻ Oferă la export peste 30 de produse dintre care:

- **PVC suspensie**
- **sodă caustică**
- **solvenți clorurați**
- **glicoli**
- **amine**
- **lindan**

✻ Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții

NOU

E1446

CHIMINFORM DATA S.A.

august 1995, vol.46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (8) - 1995
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

8 '95

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

Produce:

- **hidroxid de sodiu soluție 50% NaOH solid și fulgi**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC - s)**
- **oxoalcooli (octanol, n-butanol, izobutanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform)**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, ierbicide, acaricide).**
- **produse pentru tratarea semințelor**

✻ Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
✻ Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și America)
✻ Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
✻ Oferă la export peste 30 de produse dintre care:

- **PVC suspensie**
- **sodă caustică**
- **solvenți clorurați**
- **glicoli**
- **amine**
- **lindan**

✻ Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții

NOU NOU NOU NOU

MINISTERUL INDUSTRIEI

INFORMÁCIÓS KÖZPONT 1883 ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

august 1995
vol. 46, pag. 715 - 782
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (8) 715 - 782 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

8

D. BICĂ, I. BICĂ și G. BUTNARU	719-721	Utilizarea lichidelor magnetice în biologie și medicină
C. VLASE, E. DIACONU, E. OSTAPOVICI, A. TURCULEȚ, L. MOISUC și L. BULGARU	722-724	Studii privind purificarea carbenicilinei prin extracție lichid-lichid
I. ILIUȚĂ, M. BULEARCĂ și L. LAZĂR	725-729	Valorificarea unor amestecuri de acizi dicarboxilici alifatici II. Sinteza 1,5-pentandiolului prin hidrogenarea di-*n*-butilglutaratului
P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREȘAN și R. VÂLCEANU	730-734	Compuși organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil I. Sinteze de fosfono- și fosforoamide β-cianoetilate
M. GAVRILESCU, R.V. ROMAN și V. EFIMOV	735-741	Aspecte privind bilanțul entropiei în procese de biosinteză
V. COMAN, C. MĂRUȚOIU, G. MARCU și C. PINTEA	742-745	Obținerea și caracterizarea silicagelului R modificat chimic II. Silicagel R *n*-decil
L. STOICA și A. RĂZVAN	746-751	Separarea prin flotație a Cu (II) din soluții diluate cu colector tip amidoamină
D. LUCAN, N. PERESCU și I. VOICU	752-755	Coloană pulsată pentru extracția U (VI)
T. KLEINHEMPEL, F. ATANASIU și L. LITERAT	756-764	Dimensionarea tehnologică a instalațiilor P.S.A. I. Model de echilibru pentru dimensionarea coloanelor
M. PLENICEANU și N. MUREȘAN	765-768	Noi complecși micști de Cu (II) și Ni (II)
M. GHINERARU și M. MOLDOVEANU	769-772	Determinarea unor impurități metalice în indiu de înaltă puritate prin spectrometrie de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv
A. COMEȘ, Ș. IVĂȘCAN și M. APOSTOLESCU	773-777	Contribuții privind coroziunea sulfurică a preîncălzitoarelor de aer regenerative din cadrul centralei termoelectrice "Palas"-Constanța

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

CONTENTS

D. BICĂ, I. BICĂ, G. BUTNARU
Magnetic Liquids Utilization in Biology and Medicine 719

C. VLASE, E. DIACONU, E. OSTAPOVICI, A. TURCULEȚ, L. MOISUC, L. BULGARU
A Study on Carbenicillin Purification by Liquid-Liquid Extraction 722

I. ILIUȚĂ, M. BULEARCĂ, L. LAZĂR
Turning to Good Value Some Aliphatic Dicarboxylic Acids. II. 1,5-Pentanediol Synthesis by di-n-Butylglutarate Hydrogenation 725

P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREȘAN, R. VÂLCEANU
Organophosphoric Compounds with β-Cyanoethyl-Type Structural Elements. I. Synthesis of β-Cyanoethylated Phosphono- and Phosphoro Amides 730

M. GAVRILESCU, R.V. ROMAN, V. EFIMOV
Some Aspects Regarding the Enthropy Ballance in Biosynthesis Processes 735

V. COMAN, C. MĂRUȚOIU, G. MARCU, C. PINTEA
Production and Characterization of Chemically R-Modified Silicagel. II. R n-Decil Silicagel 742

L. STOICA, A. RĂZVAN
Cu (II) Floatation-Separation from Diluted Solutions with Amidoamine - Type Collectors 746

D. LUCAN, N. PERESCU, I. VOICU
Pulsating Column for U (VI) Extraction 752

T. KLEINHEMPEL, F. ATANASIU, L. LITERAT
P.S.A. Plants Technological Sizing. I. Equilibrium Model for Column Sizing 756

M. PLENICEANU, N. MUREȘAN
New Mixed Complexes of Cu (II) and Ni (II) 765

M. GHINERARU, M. MOLDOVEANU
Metallic Impurities Determination in High Purity Indium by Atomic Emission Spectrometry in Inductively Coupled Plasma 769

A. COMEȘ, Ș. IVĂȘCAN, M. APOSTOLESCU
Contributions Regarding the Sulphuric Corrosion of the Regenerative Air Preheaters in the Thermoelectric Station "Palas", Constanța 773

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

D. BICĂ, I. BICĂ, G. BUTNARU
L'utilisation des liquides magnétiques dans la biologie et médecine 719

C. VLASE, E. DIACONU, E. OSTAPOVICI, A. TURCULEȚ, L. MOISUC, L. BULGARU
Études concernant la purification de la carbenciline par extraction liquide-liquide 722

I. ILIUȚĂ, M. BULEARCĂ, L. LAZĂR
La valorification des mixtures d'acides dicarboxiliques aliphatiques. II. La synthèse du 1,5-pentadiol par la hydrogénation du n-butylglutarate 725

P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREȘAN, R. VÂLCEANU
Composés organophosphoriques à éléments structurals de type β cyanoéthyl. I. Synthèse des phosphono- et phosphoro-amides β-cyanoéthyl 730

M. GAVRILESCU, R.V. ROMAN, V. EFIMOV
Aspects concernant le bilan de l'entropie dans les processus de biosynthèse 735

V. COMAN, C. MĂRUȚOIU, G. MARCU, C. PINTEA
L'obtention et la caractérisation du silicagel R modifié chimique. II. Silicagel R n-décyl 742

L. STOICA, A. RĂZVAN
La séparation par flottation du Cu (II) qui se trouve dans les solutions diluées de type amidoamine 746

D. LUCAN, N. PERESCU, I. VOICU
Colonne pulsée pour l'extraction U (VI) 752

T. KLEINHEMPEL, F. ATANASIU, L. LITERAT
Le calcul des dimensions technologiques des instalations P.S.A. I. Modèle d'équilibre pour le calcul des dimensions des colonnes 756

M. PLENICEANU, N. MUREȘAN
Nouveaux complexes mixtes du Cu (II) et Ni (II) 765

M. GHINERARU, M. MOLDOVEANU
La détermination des impuretés métaliques dans milieux de haute pureté par spetcrométrie d'émission atomique en plasma couplé inductif 769

A. COMEȘ, Ș. IVĂȘCAN, M. APOSTOLESCU
Contributions concernant la corrosion sulphurique des réchauffeurs d'air régénératifs dans la centrale thermoélectrique "Palas"-Constanța 773

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

D. BICĂ, I. BICĂ, G. BUTNARU
Anwendungen von magnetischen Flüssigkeiten in Biologie und Medizin 719

C. VLASE, E. DIACONU, E. OSTAPOVICI, A. TURCULEȚ, L. MOISUC, L. BULGARU
Studien zur Reinigung von Karbenicillin in der Flüssig -Flüssig-Extraktion 722

I. ILIUȚĂ, M. BULEARCĂ, L. LAZĂR
Verwertung von Mischungen der aliphatischen Dikarboxylsäuren. II. Synthese des 1,5-Pentandiols unter Hydrierung von di-n-Butylglutarat 725

P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREȘAN, R. VÂLCEANU
Organophosphorische Verbindungen mit β-zyanoäthylartigen Strukturelementen. I. Synthesen von β-zyanoäthylierten Phosphon- und Phosphoramiden 730

M. GAVRILESCU, R.V. ROMAN, V. EFIMOV
Aspekte zur Bilanz der Entropie in den Biosyntheseprozessen 735

V. COMAN, C. MĂRUȚOIU, G. MARCU, C. PINTEA
Gewinnung und Charakterisierung von chemisch modifiziertem Silikagel R. II. Silikagel R *n*-dezyl 742

L. STOICA, A. RĂZVAN
Flottationsabscheidung von Cu (II) aus mit amidoaminartigem Flotationsreagens verdünnten Lösungen 746

D. LUCAN, N. PERESCU, I. VOICU
Pulsierende Kolonne zur Extraktion von U (VI) 752

T. KLEINHEMPEL, F. ATANASIU, L. LITERAT
Technologische Bemessung von P.S.A.-Anlagen. I. Gleichgewichtsmodell zur Bemessung von Kolonnen 756

M. PLENICEANU, N. MUREȘAN
Neue gemischte Komplexe von Cu (II) und Ni (II) 765

M. GHINĘRARU, M. MOLDOVEANU
Bestimmung von metallischen Verunreinigungen des Indiums hoher Reinheit im spektrophotometrischen Verfahren der Atomemission in induktionsgekoppeltem Plasma 769

A. COMEȘ, Ș. IVĂȘCAN, M. APOSTOLESCU
Beiträge betreffend die von den Schwefelverbindungen verursachte Korrosion der regenerativen Luftvorwärmer innerhalb des "Palas"-Heizkraftwerkes in Constanța 773

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Д. БИКЭ, И. БИКЭ, Г. БУТНАРУ
Использование магнетических жидкостей в биологии и медицине. 719

К. ВЛАСЕ, Е. ДИАКОНУ, Е. ОСТАПОВИЧИ, А. ТУРКУЛЕЦ, Л. МОЙСЮК, Л. БУЛГАРУ
Изучение очистка карбенциллина при экстракции жидкость-жидкость 722

Т ИЛИУЦЭ, М. БУЛЕАРКЭ, Л. ЛАЗЭР
Освоение смесей жирной дикарбоновой кислоты.
Синтез 1,5-пентандиола при гидрировании ди-*n*-бутилглутарата 725

П. ПЕТРОВ, И. ВЛАД, С. МУРЕШАН, Р. ВЫЛЧЕАНУ.
Органофосфорные соединения с структурными элементами типа β-цианоэтила.
Синтезы фосфоно-и фосфоро-амидов, β-цианоэтилированные 730

М. ГАВРИЛЕСКУ, В. РОМАН, В. ЕФИМОВ
Аспекты относительно баланса энтропии в биосинтезных процессах 735

В. КОМАН, К. МЭРУЦОЮ, Г. МАРКУ, К. ПИТНТЕА
Получение и характеризование химическо-модифицированного силикагеля. R Силикагелья Rn-децил 742

Л. СТОЙКА, А. РЭЗВАН
Сепарация путём флотации Cu (II) из разбавлённых растворов с коллектором типа амидоамина 746

Д. ЛУКАН, Н. ПЕТРЕСКУ, И. ВОЙКУ
Пульсационная колонна для экстракции U (VI) 752

Т. КЛАЙНХЕМПЭЛ, Ф. АТАНАСИУ, Л. ЛИТЕРАТ
Технологическое определение размеров установок P.S.A. I. Равновесная модель для определения размеров колонн 756

М. ПЛЕНИЧЕАНУ, Н. МУРЕШАН
Новые смешанные комплексы Cu (II) и Ni (II) 765

М. ГИНЕРАРУ, М. МОЛДОВЕАНУ
Определение металлических примесей в высокочистотной среде ,путьём спектрометрии атомической эмиссий в индуктивно связанной плазме 769

А. КОМЕШ, С. ИВЭШКАН, М. АПОСТОЛЕСКУ
Вклады относительно серной коррозии регенеративных воздухоподогревателей в теплоэлектростанции "Палас-Констанца" 773

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

DOINA BICĂ
IOAN BICĂ
GALIA BUTNARU

Utilizarea lichidelor magnetice în biologie și medicină

C.Z. 578.08:615.466

The paper presents in its first part a review of some new applications of magnetic fluids in biology and medicine, such as antiseptic, citostatic and immunological effects, magnetic fluids as Röntgen-contrast improving materials, magnetically driven drugs etc.
In the second part of the paper there are given the results obtained concerning several bioactive effects of some specially prepared magnetic fluids observed in the case of vegetal cells.

Cercetări intense în acest domeniu se desfășoară de câțiva ani mai ales în SUA, Letonia, Japonia. Cu această ocazie s-au pus în evidență: caracterul antiseptic și de contrast Röntgen al lichidelor magnetice; posibilitatea obținerii medicamentelor citostatice magnetodirijabile; obținerea de lichide magnetice cu caracter citostatic; eficiența folosirii lichidelor magnetice în tratamentul anevrismelor, al trombiilor, al rănilor la ochi; posibilitatea separării, cu ajutorul lichidului magnetic, a celulelor bolnave din sânge etc [1,2].

Acțiunea biologică a lichidelor magnetice se datorează particulelor ultrafine, care pătrund în interiorul celulei influențând metabolismul acesteia [1].

În cazul lichidelor magnetice, particulele metalice (d<100 Å) au acțiune biologică care se datorează "structurii dinamice" a acestora. Particulele trec spontan dintr-o structură cristalină în alta, determinând apariția unei fluctuații energetice de 0,01 - 0,001 eV, care este chiar domeniul energetic la care se desfășoară fenomenele biologice [3].

Acțiunea antiseptică și antimicrobiană a lichidelor magnetice

Ahalia și colaboratorii [4], folosind un fluid magnetic de 300 Gs (10^{17} particule pe m^3 de LM), au produs inhibarea creșterii stafilococului auriu. Prin aplicarea unui câmp magnetic au realizat sterilizarea absolută. Cu ajutorul microscopului electronic s-a evidențiat prezența a 10^4 - 10^6 particule magnetice pe microb.

Rănile infectate au fost tratate de Ahalaia și colaboratori [4] cu lichide magnetice ale căror particule au fost stabilizate cu acid ascorbic.

Lichidele magnetice stabilizate cu acid aminocapronic s-au folosit pentru vindecarea rănilor la ochi [2].

În terapia fistulelor și a afecțiunilor gastrointestinale lichidele magnetice biocompatibile menținute cu ajutorul unui magnet permanent au dus la vindecarea rapidă a acestora [2].

Inhalațiile de lichid magnetic, în care au fost dizolvate substanțe antimicrobiene și menținerea acestora cu un câmp magnetic de 50 - 100 mT în zona afectată, au permis vindecarea bolnavilor de diabet și pneumonie într-un timp mediu de 23,8 zile, iar la cei bolnavi de diabet și TBC au produs închiderea cavernei la 68% din indivizi [5].

Proprietatea de contrast Röntgen a lichidelor magnetice

Folosirea lichidelor magnetice cu preparat Röntgen activ se bazează pe proprietatea de absorbție a razelor X de către particulele ultrafine și prezintă avantajul creșterii puterii de contrast cu până la 50% față de metoda clasică, și respectiv menținerea unui interval de timp dorit, cu ajutorul unui câmp magnetic [6,7].

Dr.chim. DOINA BICĂ, Universitatea Tehnică Timișoara. Centrul de Cercetări de Hidrodinamică, Cavitație și Lichide Magnetice;
Dr.fiz. IOAN BICĂ, Universitatea Tehnică Timișoara. Facultatea de Chimie;
Dr.ing. GALIA BUTNARU, Universitatea de Științe Agricole a Banatului

Pentru radiografia stomacului Rejinskii foloseşte un lichid magnetic pe bază de tetradecan [8], pe când Petrov şi colaboratorii [9] folosesc lichid magnetic pe bază de vaselină asociat cu $BaSO_4$ mărind contrastul Röntgen cu 30%. La radiografierea organelor genitale se folosesc lichide magnetice pe bază de uleiuri vegetale menţinute cu un câmp magnetic în zona studiată şi măresc contrastul Röntgen cu 50% [9].

Acţiunea citostatică a lichidelor magnetice

Problema actuală în oncologie este transportul dirijat al medicamentelor, menţinerea lor în tumoră şi delimitarea tumorii.

Utilizarea lichidelor magnetice la realizarea microsferelor magnetodirijabile de rubomicină [10, 11] respectiv adriamicină [12-14] au redus simţitor efectul toxic al acestor antibiotice, permiţând şi localizarea lor în tumoră un interval de timp dorit cu ajutorul unui câmp magnetic. Eficienţa folosirii lichidelor magnetice s-a apreciat după indicele de inhibare a tumorii, care a fost de trei ori mai mare faţă de tratamentul cu antibioticele amintite.

Creşterea efectului antitumoral al hipertermiei cu ajutorul lichidelor magnetice biocompatibile se datorează încălzirii mai pronunţate a celulelor bolnave, deoarece, având susceptibilitatea magnetică mai mare decât celulele sănătoase, adsorb preferenţial particulele magnetice la suprafaţă lor [15, 16]. Efectul este şi mai pronunţat când este prezent un gradient de câmp magnetic [17], care determină pătrunderea particulelor magnetice în volumul tumorii. Cu ajutorul unui câmp electric de înaltă frecvenţă (υ = 13,5 MHz), a unui lichid magnetic cu concentraţia 15%, şi sub acţiunea unui gradient de câmp magnetic, s-a realizat în interiorul tumorii o temperatură de 43,5°C, fără să fie afectate celulele sănătoase, permiţând, pe baza proprietăţilor de contrast Röntgen, şi delimitarea tumorii. După o expunere la acest tratament, timp de 70 min, tumorile tuturor indivizilor din lotul experimental au fost distruse, supravieţuind 70% dintre indivizi, care nu au dat recidivă nici după un an de la tratament. 30% dintre indivizi au murit din lipsă de vitamine.

Dacă la acest tratament s-a asociat vitamina A numărul indivizilor care au supravieţuit a crescut [18].

Utilizarea unui lichid magnetic cu particule de fier stabilizate în extract de aloia, cu magnetizaţia de saturaţie de 100 Gs, a permis reducerea volumului volumului tumorii de 100 ori [19].

Folosirea lichidelor magnetice în tratarea leucemiei se bazează pe separarea celulelor bolnve şi folosirea eritrocitelor ca sistem magnetodirijabil al medicamentelor [20, 21]. Obţinerea microsferelor magnetodirijabile cu protecţie la acţiunea fermenţilor din sânge este descrisă în [13, 22].

Microsferele magnetodirijabile se folosesc pentru crearea depozitului de medicamente şi în tratarea altor boli, mărind eficienţa tratamentului şi reducând toxicitatea acestuia [23].

Particulele ultrafine de fier stabilizate cu proteine contribuie la mărirea imunităţii organismului, având aceleaşi caracteristici ca şi "depozitul de fier" al organismului [24].

Acţiunea lichidelor magnetice asupra celulei vegetale

Literatura de specialitate nu consemnează nici un titlu referitor la acţiunea lichidelor magnetice asupra celulelor vegetale.

Colaborările în acest domeniu între Universitatea Tehnică Timişoara şi Universitatea de Ştiinţe Agricole a Banatului au început în anul 1987.

Pentru a fi testate în domeniul biologiei, au fost sintetizate lichide magnetice pe bază de apă [25], pe bază de parafină şi ulei de parafină [26], pe bază de uleiuri vegetale [27] sau unguente [28], magnetizaţia de saturaţie variind între 80 - 400 Gs.

Prin tratarea plantelor cu lichide magnetice, pe bază de apă, foarte diluate, s-au observat următoarele fenomene:

- obţinerea de fenotipuri cu talie mai redusă, deci cu rezistenţă mai mare la cădere;
- încetinirea funcţiilor celulare (respiraţie, transpiraţie), asigurând în acest mod longevitatea activităţii celulare, un consum energetic mai mic şi sporirea recoltei [29].

Deci utilizarea lichidelor magnetice permite crearea de genotipuri noi, care să ducă la crearea de soiuri cu productivitate superioară.

Folosind lichide magnetice de concentraţii medii s-au observat modificări ale funcţiei cloroplastelor apărând fenomenul de albinism, clorofila fiind distrusă.

Folosirea de lichide magnetice cu concentraţii mari a dus la modificări drastice în structura cromozomilor.

Cu ajutorul microscopului optic s-a vizualizat acţiunea lichidelor magnetice asupra epiteliului de alium, care a fost scufundat la diferite intervale de timp într-un lichid magnetice de 200 Gs.

S-au observat următoarele fenomene:

- după 2 min apar desprinderi ale citoplasmei de pe pereţii celulei;

- după 5 min detaşarea este foarte evidentă şi citoplasma îşi modifică aspectul;
- după 10 min citoplasma se concentrează, devine torsionată.

Un slab efect de desprindere a citoplasmei se observă şi când epiteliul s-a aflat pe o lamelă, unde lichidul magnetic a ajuns doar prin difuziune.

Deci lichidul magnetic pătrunde în interiorul celulei parturbând puternic metabolismul acesteia.

Concluzii

1. Acţiunea antiseptică a lichidelor magnetice se presupune că s-ar datora perturbării procesului de respiraţie a virusurilor.

2. Proprietatea de contrast Röntgen a lichidelor magnetice prezintă şi avantajul că lichidul magnetic poate fi menţinut în locul dorit cu ajutorul unui câmp magnetic.

3. Folosirea lichidelor magnetice la realizarea microsferelor magnetodirijabile de antibiotice a permis reducerea toxicităţii acestora, respectiv crearea depozitului de medicamente în zona dorită.

4. Susceptibilitatea magnetică mai mare a celulelor bolnave(canceroase) contribuie la menţinerea particulelor magnetice la suprafaţa lor, respectiv la creşterea efectului antitumoral al hipertermiei.

5. Utilizarea lichidelor magnetice în tratamentul leucemiei se bazează pe folosirea eritrocitelor ca sistem magnetodirijabil al medicamentelor.

6. Particulele ultrafine de fier stabilizate cu proteine contribuie la mărirea imunităţii organismului.

7. Utilizarea unor lichide magnetice cu concentraţie foarte mică (φ = 0,00018) permite crearea de genotipuri noi.

8. Lichidele magnetice cu concentraţie relativ mare (φ = 0,018) au dus la modificări drastice în structura cromozomilor.

Bibliografie

1. AHALAIA,M.G., KAKIAŞCVILI,M.S. şi BERIA, V.P., Fiziceskie svoistva magnitnîh jidkostei, Sverdlovsk, 1983, p.115
2. FERTMAN,V.E. Magnitnîie jidkostii, Minsk, 1988
3. HAYASHI,C., Physics today, 1987, p.44
4. AHALAIA,M.G., KAKIASCVILI, M.S. şi ZAHARIA,K.N., Tezisî dokladov ly vsesóiuznoi konferenţii po magitnîm jidkosteam, Ivanovo, I, 1985, p.16
5. LUBASEVICI, M.A., Tezisî dokladov ly vsesóiuznoi konferenţii po magitnîm jidkosteam, Ivanovo, I, 1985, p.186
6. TAHLENBRACH,M., Medizinal-Markt Bd, **22**, nr.4, 1976, p.1117
7. FREI,E.H., GUNDERC,E., POJENSKI,M. şi ALHAN,W.J., J. Appl. Phys, **32**, nr.2, 1968, p.999
8. REJINSKII,M.M., Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferenţiin po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo II, 1985, p.67
9. PETROV, V.Y., CERKASOVA, O.G. şi RUDENKO,V.A., ş.a.,p.33
10. SEVASTIANOVA,L.A. şi ZUBENKOVA,E.S., ş.a., Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferenţiin po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo II, 1985, p.87
11. TANBOVICI,N.I. şi SEVASTIANOVA,L.A. ş.a., Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferenţiin po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo II, 1985, p.128
12. GUYTON,A., TAYLOR,A. şi GRAUGER,A., Phyladelphia: W.B. Saunders, **257**, 1975
13. WIDDER,K., FLOURET,G. şi SENEYI, A., J. Pharm Sci, **68**, nr.1, 1979, p.79
14. WIDDER,K., SENEYI,A., KANUEY,D., Cancer Res. **40**, nr.10, 1980, p.3512
15. WEINSTEIN,J N., MAGIN,R.L., GATVIN,B. şi ZAHARKOV,D., Science, **204**, nr.2, 1979, p.188
16. SORT, D. şi TERNER,F.P., Trudov, In-ta injenerov elektron i radiotehn, **68**, nr.1, 1980, p.157
17. GUDOV,V. şi DVUHŞERSTNOV,S.D., Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferenţii po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo I, 1985 p.107
18. DVUHŞERSTNOV,S.D. şi GUDOV,V., Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferenţii po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo I, 1985 111, p.112
19. MALENKOV,A.G. şi DVUHŞERSTNOV,S.D., Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferenţii po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo I, 1985, p.196
20. BLUMS,E., LEBEDENKO,V., ş.a., Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferenţii po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo I, 1985 p.49
21. BLUMS,E. şi OZOLS,F., Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferenţii po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo I, 1985, p.51
22. WIDDER,K., SENEYI,A., OVADIA,H., PATTERSON,P.G., Clin. immunol immunopath, nr. 14, 1979, p.395
23. NIKOLAENKOV,I.V., BRUSENŢOV, N.A., ş.a.,Tezisî dokladov ly vsesoiuznoi konferinţii po magnitnîm jidkosteam, Ivanovo, II, 1985, p.14
24. MARIA de SOUSA, Medecine - La Recherche, nr. 200, 1988
25. BICĂ,D., Brevet RO nr. 90078, 1985
26. BICĂ,D. şi MINEA,R., Brevet RO nr. 93109, 1987
27. BICĂ,D., VEKAŞ,L., BUTNARU,G. şi GOIAN,M., Brevet RO nr. 105048, 1992
28. BICĂ,D., VEKAŞ,L., BUTNARU,G. şi GOIAN,M., Brevet RO nr. 105049, 1992
29. BUTNARU,G., BICĂ,D. şi GOIAN,M., Magnitnaia Ghidrodinamica, nr.50, 1991

Intrat în redacţie : 16 II 1993

CRISTINA VLASE
EUGEN DIACONU
ELENA OSTAPOVICI
ANIŞOARA TURCULEŢ
LĂCRĂMIOARA MOISUC
LILIANA BULGARU

Studii privind purificarea carbenicilinei prin extracţie lichid-lichid

C.Z.: 66.061.5:615.779.932

The carbenicillin extraction by the 6-amonopenicillanic acid acylation with phenyl-malonic acid monochloride, in various solvents or mixtures of organic solvents, was studied in order to find out the extraction variant resulting in the antibiotic high purification. The carbenicillin extraction in 9:1 dichloromethane - butanol mixture was considered the optimum one. This extraction variant allows for a high purity antibiotic production, as per the international pharmacopoeiae.

Carbenicilina (fig.1) este o peniciliná de semisinteză cu spectru larg de acţiune, activă inclusiv faţă de tulpini de Pseudomonas aeruginosa, Proteus indol pozitiv, unele specii de Serratia Prov idencia, Klebsiella şi Escherichia colli rezistente la ampicilină.

Carbencilina se obţine prin diverse procedee de acilare a acidului 6-aminopenicilanic (6 AP) cu forme uşor reacţionabile ale acidului fenilmalonic: monoclorură [13], diclorură [23], cetenă [33]; în mediu anhidru sau apos, procedee ce condiţionează randamentele şi calitatea antibioticului (fig. 2).

În oricare din variantele de acilare menţionate în figura 2 este necesară izolarea şi purificarea carbenicilinei din mediul de reacţie prin extracţie selectivă în solvenţi organici la *p*H acid. Principalele impurităţi ce însoţesc carbenicilina, urmare a reacţiilor secundare, sunt: acidul fenilmalonic şi benzilpenicilina (penicilina G); acestea se regăsesc în produsul finit în proporţii variabile, în funcţie de procedeul de acilare ales.

În această lucrare se prezintă studiul extracţiei carbenicilinei rezultate prin procedeul de acilare a acidului 6 AP cu monoclorura acidului fenilmalonic în diverşi solvenţi sau amestecuri de solvenţi organici, în vederea stabilirii variantei de extracţie, ce asigură un produs de calitate corespunzătoare utilizării terapeutice, conform ultimelor farmacopei de uz internaţional (BP.88-tabelul 1).

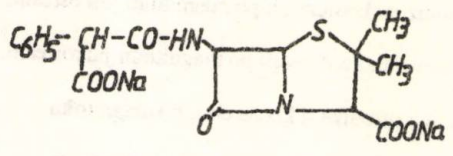


Fig. 1. Structura carbenicilinei

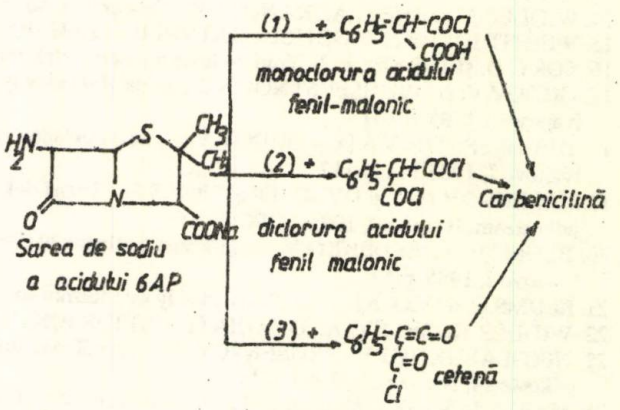


Fig. 2. Sinteza carbenicilinei

Ing. CRISTINA VLASE, ing. EUGEN DIACONU, ing. ELENA OSTAPOVICI, ing. ANIŞOARA TURCULEŢ, ing. LĂCRĂMIOARA MOISUC şi chim. LILIANA BULGARU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice. Centrul de Cercetări pentru Antibiotice, Iaşi

Tabelul 1

CONDIŢII DE CALITATE PENTRU CARBENICILINA DISODICĂ DUPĂ BP 88

Proprietate	Valoare
Conţinut	89 - 100,5 %
Aspect: pulbere albă sau aproape albă	
Rotaţie specifică:	+182 ÷ + 196° (C. 1,0 apă)
Suma conţinuturilor în carbenicilină disodică, benzilpenicilină sodică, substanţe absorbante de iod şi apă:	96 ÷ 102 %
Conţinut în benzilpenicilină:	maxim 5 %
Conţinut în substanţe absorbante de iod:	maxim 8 %
Apă:	maxim 5,5 %

Partea experimentală

Prezentarea procedeului ales

Acilarea acidului 6 AP cu monoclorura acidului fenilmalonic se realizează la 0-2°C în mediu de apă acetonă la *p*H neutru menţinut cu soluţie NaOH. După efectuarea acilării, din masa de reaţie se extrage benzilpenicilina la *p*H = 4,6 - 4,8 în solvenţi organici de tipul esterilor acetici, după care se extrage la *p*H 2 - 2,5 carbenicilina în solvent organic. Extracţia acidă a carbenicilinei trebuie realizată într-un solvent adecvat, astfel încât cantitatea de acid fenilmalonic, ce se regăseşte în produsul finit, să fie minimă.

Mod de lucru

Într-un balon de reacţie se introduc 50 ml apă; 50 ml acetonă şi 9 g(0,04 moli) acid 6 AP. Se răceşte mediul de reacţie la 0-5°C şi, sub agitare, se adaugă soluţie NaOH 4 N, menţinând *p*H-ul în intervalul 6,5-7,5 până la solvirea acidului 6 AP.

Se adaugă treptat monoclorura acidului fenilmalonic, sub agitare intensă, la 0-2°C şi *p*H 6,5 - 7,5 menţinut cu soluţie NaOH 4 N. După terminarea acilării (1-2 h), se extrage benzilpenicilina; se adaugă 40 ml acetat de butil sau etil şi se acidulează masa de reacţie cu soluţie HCl 10% până la *p*H 4,6 - 4,8. Se separă fazele.

Peste faza apoasă se adaugă solventul de extracţie a carbenicilinei şi se corectează *p*H-ul la valoarea 2,3 - 2,5 cu soluţie HCl 10%. Se separă fazele. Faza organică se decolorează şi anhidrizează.

Din fazele organică şi apoasă se determină concentraţiile carbenicilinei şi acidului fenilmalonic prin H.P.L.C., în vederea evidenţierii distribuţiei celor două substanţe între cele două faze. Se utilizează un cromatograf tip Liquachrom 2010, cu următoarele caracteristici:

- faza mobilă: tampon *p*H = 6 - metanol = 80 : 20;
- detector λ = 234 nm.

Rezultate experimentale

Literatura [4] indică drept solvenţi de extracţie a carbenicilinei la *p*H acid: acetatul de butil şi metilizobutilcetona. Efectuând extracţia în aceşti solvenţi se obţine un produs cu un conţinut de acid fenilmalonic peste limitele admise de ultimele farmacopei de uz internaţional (BP 88). Ca urmare s-a testat extracţia carbenicilinei în diclormetan (în care ambele substanţe au solubilitate mai maică la *p*H acid) sau amestecuri de solvenţi cu diclormetanul ca:

- diclormetan: acetat de butil (9:1);
- diclormetan: butanol (9:1)

Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 2.

Rezultate şi discuţii

Pe baza datelor obţinute, s-au calculat constantele de distribuţie, conform relaţiei:

$$K = \frac{y_B}{x_B} \quad [4]$$

în care: y_B şi x_B sunt concentraţiile substanţei B(carbenicilină sau acid fenilmalonic) în cei doi solvenţi nemiscibili (mg/ml).

S-au corelat aceste rezultate cu randamentele şi calitatea produsului finit. Rezultatele obţinute sunt notate în tabelul 3.

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA CARBENICILINEI ȘI ACIDULUI FENILMALONIC (AFM) ÎN SISTEMUL SOLVENT ORGANIC-APĂ, LA *p*H 2,3-2,5

Nr. crt.	Solvent organic de extracție	Concentrație, mg/ml			
		faza apoasă		faza organică	
		Carbenicilină	AFM	Carbenicilină	AFM
1.	acetat de butil	55,35	2,28	191,0	9,5
2.	diclormetan	98,2	10,0	148,9	1,59
3.	diclormetan: acetat de butil =9:1	56,8	6,96	191,2	4,89
4.	diclormetan: butanol = 9:1	44,64	9,22	196,4	2,34

Tabelul 3

Nr. crt.	Solvent de extracție	Constante de distribuție		AFM	%	Calitate produs finit conform BP 88
		Carbenicilină	AFM	Carbenicilină		
1.	acetat de butil	3,45	4,16	4,70	75,8	necorespunzător
2.	diclormetan	1,51	1,6	1,0	57	corespunzător
3.	diclormetan: acetat de butil = 9:1	3,36	7,02	2,49	73	necorespunzător
4.	diclormetan:butanol = 9:1	4,4	2,5	1,17	75	corespunzător

Datele din tabelul 3 evidențiază o repartiție favorabilă a carbenicilinei și acidului fenilmalonic în amestecul diclormetan:butanol = 9:1.

Se observă din tabelul 3 că extracția acidă a carbenicilinei în diclormetan sau amestecuri de solvenți organici cu diclormetan, duce la un produs cu un conținut mai redus în acid fenilmalonic.

Deși cantitatea cea mai mică de acid fenilmalonic extrasă la *p*H acid corespunde utilizării numai a diclormetanului, randamentele de obținere a carbenicilinei sunt reduse, deoarece și carbenicilina are solubilitate mai mică în acest solvent.

Ca urmare, varianta de extracție, care asigură repartiția favorabilă a carbenicilinei și acidului fenilmalonic între cele două faze ducând la randamente bune și produs corespunzător BP 88, este extracția în amestec diclormetan: butanol = 9:1.

Concluzii

1. S-a studiat extracția lichid-lichid a carbenicilinei acid în diverși solvenți organici în vederea obținerii unui concentrat de carbenicilină cu un conținut minim de acid fenilmalonic.

2. S-au calculat constantele de distribuție ale carbenicilinei și acidului fenilmalonic în sistemul apă-solvent organic la *p*H = 2,3 - 2,5.

3. Pe baza constantelor de distribuție, corelate cu randamentele și calitatea procesului finit, s-a stabilit, ca optim pentru extracția carbenicilinei din mediul apos de reacție, amestecul diclormetan: butanol = 9:1.

4. Varianta de extracție aleasă duce la un produs de calitate terapeutică, conform BP.88.

Bibliografie

1. GOLDMAN, M.I., O'SHEA, T.T., ADAMS, R.C. și NAKANISHIE, M., Brevet R.S.R., 59.677, 1975
2. *** Brevet SUA, 3.833.561, 1974
3. *** Brevet SUA, 3.574,189, 1971
4. *** Brevet RFG, 132.436, 1977
5. BRATU E.A., Operații unitare în ingineria chimică, Ed. Tehnică, 1985, p. 205

Intrat în redacție : 25 III 1992

ION ILIUȚĂ
MARIN BULEARCĂ
LAURENȚIU LAZAR

Valorificarea unor amestecuri de acizi dicarboxilici alifatici

II. Sinteza 1,5-pentandiolului prin hidrogenarea di-*n*-butilglutaratului

C.Z.: 547.461.5

The paper presents the research performed by the autors in the di-n-butylglutarate catalytic hydrogenation to get 1,5-pentanediol. The hydrogenation took place at temperatures ranging 275-300°C and pressures of 140-300 at, using palladium deposited on Kieselghur and copper chromite. The copper chromite is found to be an efficient catalyst, getting conversions of up to 90%.

Așa cum s-a arătat în lucrarea [1], în procesul de prelucrare a pieilor se folosește, cu bune rezultate, glutardialdehida [2]. Această substanță se obține din acidul corespunzător trecând prin etapele: acid glutaric esterificare dialchilglutarat hidrogenare 1,5-pentandiol oxidare glutardialdehida. Scopul acestei lucrări este sudierea etapei a doua, de hidrogenare a diesterului acidului glutaric. Se poate hidrogena și acidul direct la alcool[3,4], dar condițiile de reacție sunt energice, ajungându-se la presiuni de 700-800 at și temperaturi de peste 300°C, condiții mult prea costisitoare de aplicat industrial, astfel că se preferă varianta esterificării acidului urmată de hidrogenarea lui când rezultă un amestec de doi alcooli care, de obicei, se separă ușor prin distilare fracționată.

Hidrogenarea esterilor este o reacție catalitică eterogenă în fază lichidă. De fapt, în reactor se introduc toate fazele: faza gazoasă (hidrogenul), faza lichidă (esterul și alcoolii rezultați), faza solidă (catalizatorul sub formă de pulbere), astfel că agitarea are un rol important, reacția având loc când se întâlnesc simultan cele trei faze [5].

Partea experimentală

Condițiile pentru realizarea oricărui experiment trebuie alese în așa fel încât să țină seama de influența parametrilor respectivi asupra vitezei de reacție, conversiei, reacțiilor secundare, economicității procesului etc.

Astfel la hidrogenarea catalitică, temperatura are două influențe contrare și anume: cu creșterea temperaturii crește viteza de reacție, deci un efect favorabil, dar, pe de altă parte, hidrogenarea, fiind un proces exoterm și reversibil, mărirea temperaturii deplasează echilibrul spre stânga conform principiului lui Le Chatelier, și are astfel un efect defavorabil. Datele de literatură recomandă totuși temperaturi între 275 și 350°C [6,7].

Presiunea de lucru la hidrogenare poate fi oricât de mare deoarece, fiind o reacție de echilibru, cu micșorarea numărului de moli (practic "dispare" tot gazul reacționat) echilibrul se deplasează spre dreapta. Se impune totuși și aici niște limite din motive economice, astfel că presiunea hidrogenului în experimentele efectuate a fost de 140-300 at.

Referitor la presiunea de lucru trebuie să se mai țină seama de faptul că un laborator de chimie nu dispune de un compresor de presiune ridicată pentru hidrogen, de aceea sursa de hidrogen a constitut-o buteliile de gaze comprimate care conțin hidrogen la presiunea maximă de 150 at., iar experimentul a trebuit adaptat condițiilor respective.

Prof.dr.ION ILIUȚĂ, subing. MARIN BULEARCĂ și ing. LAURENȚIU LAZĂR, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE ALE HIDROGENĂRII ESTERULUI CU CATALIZATOR PALADIU

Timpul, h	Temperatura, °C	Presiunea, at	Conversia, %	Observaţii
0	10	140	0	
0,5	100	184	0	
1,0	170	220	0	
1,5	255	260	0	
2,0	295	282	3,2	începe reacţia
2,5	300	281	5,3	
3,0	300	277	14,8	
3,5	300	274	23,2	
4,0	300	271	31,0	
4,5	300	267	40,2	
5,0	300	264	47,3	
5,5	300	262	54,3	
6,0	300	259	61,3	
6,5	300	257	65,4	
7,0	300	255	70,4	
7,5	300	254	72,0	
8,0	300	253	74,8	
8,5	300	252	75,2	
9,0	300	252	75,2	
.				răcire până a doua zi
.				
.				
24,0	10	110	75,2	

Mai trebuie făcută remarca următoare: s-a lucrat cu o autoclavă de hidrogenare tip Lampart-Muvek cu pereţi groşi, din oţel inoxidabil, cu încălzire electrică, cu agitare electromagnetică, în regim discontinuu, prin încărcarea diesterului obţinut anterior [1], a catalizatorului şi a hidrogenului (după purjările necesare). Presiunea iniţială a hidrogenului, cu autoclava rece era de 140 at., iar presiunea maximă de 300 at. s-a obţinut prin încălzirea autoclavei. De asemenea ţinând seama de consumul mare de hidrogen, de 4 moli la 1 mol diester, s-a ales o autoclavă cu volumul cât mai mare (4 l) în care s-au încărcat 0,45 l diester (circa 310 g) rămânând volum liber pentru hidrogen de 3,55 l ; astfel consumul de hidrogen nu influenţează în mare măsură scăderea presiunii, care ar micşora viteza de reacţie şi ar deplasa echilibrul spre stânga.

Calculul conversiei s-a efectuat din parametrii de lucru: presiune şi temperatură, cu ajutorul cărora din ecuaţia generală a gazelor s-a calculat numărul de moli de hidrogen consumaţi. Se mai ţine seama de faptul că din cei cinci componenţi aflaţi la un moment dat în autoclavă şi anume: diolul rezultat, diesterul parţial hidrogenat, diesterul nehidrogenat, *n*-butanolul rezultat şi hidrogenul nereacţionat, primii trei exercită o presiune neglijabilă, aceştia având punctele de fierbere peste 240°C, iar butanolul având temperatura critică de 287°C, peste această temperatură se află în întregime în fază gazoasă iar sub această temperatură se află parţial în fază gazoasă şi parţial în fază lichidă (presiunea critică 48 at.)

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE ALE HIDROGENĂRII ESTERULUI CU CATALIZATOR CROMIT DE CUPRU LA TEMPERATURA DE 275°C

Timpul, h	Temperatura, °C	Presiunea, at	Conversia, %	Observaţii
0	10	140	0	
0,5	100	184	0	
1	170	220	0	
1,5	255	260	0	
2	275	270	2,5	începe reacţia
2,5	275	269	5,1	
3	275	267	9,9	
3,5	275	265	15,2	
4	275	262	24,8	
4,5	275	259	31,0	
5	275	255	42,5	
5,5	275	251	51,7	
6	275	248	61,0	
6,5	275	247	62,3	
7	275	246	65,6	
7,5	275	244	71,2	
8	275	241	79,9	
8,5	275	240	81,3	
9	275	239	83,9	
9,5	275	239	84,5	
10	275	239	84,5	
.				răcire până a doua zi
.				
.				
24,0	10	108	84,9	

Rezultate şi discuţii

S-a hidrogenat di-*n*-butilglutaratul utilizând catalizator paladiul depus pe Kieselgur în condiţiile descrise. În tabelul 1 se prezintă evoluţia parametrilor de reacţie.

Evoluţia conversiei în funcţie de timp este prezentată în figura 1.

Se constată că reacţia începe când temperatura atinge valoarea de 280°C şi presiunea de 270 at., iar conversie maximă se atinge după circa 8 h şi valoarea ei nu depăşeşte 75%. Conversia calculată din variaţia numărului de moli de gaz se confirmă prin prelucrarea ulterioară a produşilor de reacţie în vederea separării lor prin analizele fizico-chimice efectuate: indice de hidroxil, indice de saponificare, cromatografierea amestecului rezultat etc.

Tabelul 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE ALE HIDROGENĂRII ESTERULUI CU CATALIZATOR CROMIT DE CUPRU LA TEMPERATURA DE 300°C

Timpul, h	Temperatura, °C	Presiunea, at.	Conversia, %	Observaţii
0	10	140	0	
0,5	100	184	0	
1	170	220	0	
1,5	255	260	0	
2	285	274	2,8	începe reacţia
2,5	300	277	7,8	
3	300	276	15,2	
3,5	300	274	24,0	
4	300	270	35,0	
4,5	300	263	49,2	
5	300	260	58,9	
5,5	300	257	65,3	
6	300	256	70,1	
6,5	300	252	78,9	
7	300	251	81,5	
7,5	300	251	81,5	
8	300	250	84,2	
8,5	300	250	84,2	
9	300	250	84,2	
.				
.				
.				
24	10	108	84,2	
24	10	140x	84,2	Efectuat a doua încercare cu hidrogen
25	170	220	84,2	
26	285	276	84,7	
27	300	308	85,8	
28	300	308	87,4	
29	300	307	89,0	
30	300	307	90,2	
31	300	307	90,2	
.				răcire până a doua zi
.				
48	10	138	90,2	

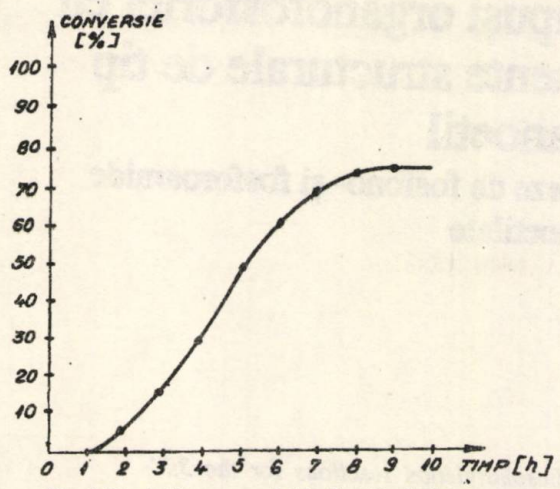


Fig.1. Evoluția conversiei în funcție de timp, cu catalizator paladiu, la temperatura de 300°C

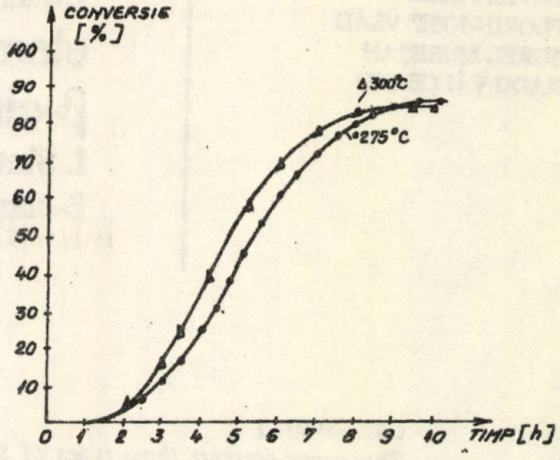


Fig.2. Evoluția conversiei în funcție de timp, cu catalizator cromit de cupru, la temperaturi diferite

Curba din figura 1 arată că la început conversia crește mai încet, până se atinge temperatura optimă, apoi urmează o creștere aproximativ proporțională cu timpul, după care începe aplatizarea curbei datorată atât scăderii concentrației unui reactant-diester, cât și faptului că hidrogenarea, fiind o reacție reversibilă, se apropie de valoarea de echilibru.

Hidrogenarea diesterului s-a realizat utilizând cromitul de cupru drept catalizator, în aceeași concentrație masică, la două temperaturi diferite, iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 2 și 3 și figura 2.

Datele din tabelele 2 și 3 și curbele din figura 2 arată, că cromitul de cupru este un catalizator mai eficient decât paladiul, obținându-se o conversie maximă de 85% la temperatura de 275°C și de 84% la 300°C, deoarece la temperatură mai mare echilibrul este deplasat spre stânga, cu toate că viteza de reacție este mai mare, echilibrul atingându-se după un timp mai scurt.

Este interesant faptul că în experimentul realizat la 300°C (tabelul 3) după răcirea până la temperatura ambiantă (până a doua zi) după o nouă încărcare cu hidrogen și după înălzire s-a ajuns la conversia maximă de 90%, deplasarea echilibrului spre dreapta având loc datorită presiunii mai mari de hidrogen. Și în aceste experimente prelucrarea produsului de reacție și analizele au confirmat conversiile calculate din consumul de hidrogen.

Concluzii

1. S-a realizat hidrogenarea catalitică a di-*n*-butilglutaratului în vederea obținerii 1,5 pentandiolului, utilizând doi catalizatori, paladiul și cromitul de cupru.

2. Dintre catalizatorii utilizați, cromitul de cupru s-a dovedit a fi mai eficient.

3. În condițiile de lucru alese s-au obținut conversii maxime de 90%.

4. Diolul rezultat după separare și purificare prezintă constantele fizico-chimice din literatura de specialitate.

Bibliografie

1. ILIUȚĂ,I. și BULEARCĂ,M., Rev.Chim. (București), **46**, nr.6, 1995, p.522
2. *** Brevet URSS nr. 334.223, 1969
3. CONSIDINE,D., Chemical and Process Technology Encyclopedia, MC. Graw Hill, New-York, 1974
4. *** Brevet Germania, nr. 2.605.107, 1976
5. MURGULESCU,I.G., SEGAL,E. și ONCESCU,T., Introducere în chimia fizică, cinetica chimică și cataliza, II, 2,, Ed. Academiei, București, 1981
6. DRIMUȘ,I. și SPILIADIS,A., Procese fundamentale în industria organică de sinteză, II, Ed. Tehnică, București, 1964
7. *** Brevet URSS nr. 878.760, 1981

Intrat în redacție : 30 III 1993

PAVEL PETROV
FLORIN-IOSIF VLAD
SOREL MUREŞAN
RADU VÂLCEANU

Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil

I. Sinteze de fosfono- şi fosforoamide β-cianoetilate

C.Z.: 661.718.1

The paper presents three types of phosphorylation reactions for the 3,3'-imino-di-propionitrile mixture with N,N,N-tris-(β-cyanoethyll) amine, as results from the reaction of ammonia nucleophilic addition to acrylonitrile. The reaction of amines mixture phosphorylation with dialkyl phosphite by interphase transfer catalysis leads to compounds of the diester-phosphoro-monoamide β-cyanoethylate class formation. The phosphono-and phosphoro - triamide hexa β-cyanoethylates are obtained by the amine mixture reaction with the phosphorous trichloride and oxichloride respectively.

Cercetările privind fenomenele de combustie şi modul în care procesele de ardere pot fi influenţate au fost studiate încă de la începutul secolului XX.

Într-o serie de procese de mare importanţă pentru tehnică (combustia internă şi lubrifierea în motoarele termice, termostabilizarea şi tratamentele pentru rezistenţa la flacără a unor materiale) se pot utiliza o serie de compuşi organofosforici, care pot influenţa sau modifica desfăşurarea procesului de bază.

Aceşti compuşi sunt cunoscuţi, în funcţie de natura efectului lor, sub denumirile generale de: aditivi pentru carburanţi şi lubrifianţi, ignifuganţi, termostabilizanţi.

Aditivarea reprezintă o metodă atractivă de compensare şi menţinere a calităţii produselor la un nivel calitativ superior, în condiţii de productivitate şi economicitate.

Dezvoltarea rapidă, din punct de vedere calitativ şi al sortimentelor, a aditivilor pentru carburanţi şi lubrifianţi de motoare este rezultatul unor eforturi continue de cercetare care, sub imperiul crizei mondiale a petrolului din anii '70, au căpătat noi şi semnificative dimensiuni.

Modernizarea tehnologiilor de prelucrare a ţiţeiului nu este suficientă pentru realizarea ansamblului de proprietăţi impuse combustibililor şi lubrifianţilor în funcţionarea optimă a unui motor şi de aceea se recurge la aditivi [9].

În ceea ce priveşte importanţa ignifuganţilor, se constată un interes continuu pentru realizarea de materiale cu rezistenţă mărită la flacără, cu aplicaţii atât în domeniul civil, cât şi militar.

Caracteristica generală a compuşilor cu rezistenţă la flacără se manifestă dacă proporţia lor în material este de 2-10%.

Interacţiunea dintre materialul de bază şi compuşii auxiliari se poate realiza în două forme:

a) forma reactivă - când se realizează o legătură chimică între materialul de bază şi compusul activ. Această formă este condiţionată de prezenţa unor elemente structurale capabile să formeze legături chimice cu moleculele materialului de bază.

b) forma aditivă - când compusul activ interacţionează cu materialul de bază prin simpla formare a unui sistem omogen.

Din acest punct de vedere, indiferent de forma de interacţiune auxiliar-material de bază, determinantă pentru eficacitatea acestor compuşi este compoziţia chimică şi structurală.

În cazul compuşilor organofosforici care conţin şi elemente active de tipul: azot, clor, fluor sau sulf

Ing. PAVEL PETROV, S.C.Uzinele Textile Timişoara; ing. FLORIN IOSIF VLAD; ing. SOREL MUREŞAN, Univesitatea Tehnică Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială;
Prof.dr.ing.RADU VÂLCEANU, Centrul de Chimie Timişoara

este interesant de subliniat existenţa sinergismului dintre elementul central P şi celelalte elemente active [2,3]. În cazul compuşilor micşti, care pe lângă P conţin şi alte elemente active: azot, clor, fluor sau sulf, sinergismul ar putea fi explicat pe baza structurii chimice. Un factor determinant îl reprezintă poziţia relativă şi natura legăturilor chimice din structura moleculară dată.

Chimismul reacţiilor de sinteză

Pentru aprecierea sinergismului dintre atomii de N şi P s-au sintetizat două tipuri structurale de compuşi organofosforici:

1. Compuşi organofosforici de tipul: $P\text{-}N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2$

2. Compuşi organofosforici de tipul: $P\text{-}CH_2\text{-}N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2$

În această lucrare s-a urmărit sinteza a trei clase de compuşi organofosforici ale căror formule generale pot fi reprezentate astfel:

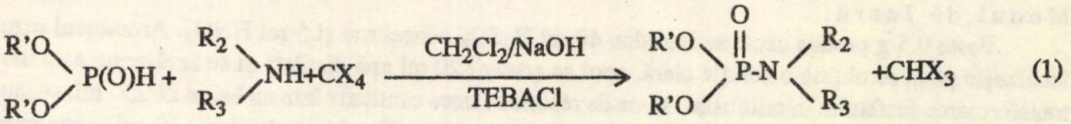
$(RO)_2P(O)\text{-}N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N)_2$ (I) — Diester-fosformonoamida;

$P\text{-}[N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N)_2]_3$ (II) — Fosfontriamida simetrică

$P(O)[N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N)_2]_3$ (III) — Fosfortriamida simetrică

Sinteza diestero-fosformonoamidelor

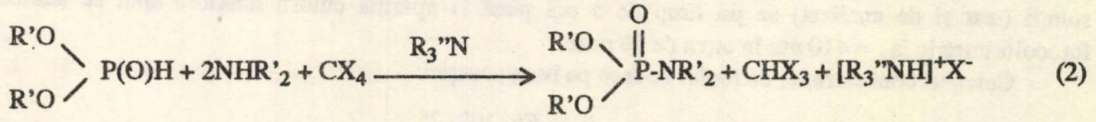
Sinteza compuşilor cu formula generală (I) are la bază o reacţie de fosforilare a 3,3'-iminodipropionitrilului prin cataliza de transfer de fază, conform ecuaţiei generale (1) [4]:



(1)

$R_2 = R_3 = \text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N$

În prezenţa unei amine terţiare drept acceptor de proton, reacţia este:



(2)

Prin utilizarea drept bază a unei amine secundare se obţin direct amidele acidului fosforic, conform reacţiei (3):

$$(RO)_2P(O)H + CCl_4 + 2NHR'_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)NR'_2 + HCCl_3 + [R_2NH]^+Cl^- \quad (3)$$

Sinteza fosfor- şi fosfontriamidelor

Sinteza are la bază reacţia oxiclorurii de fosfor, respectiv a triclorurii de fosfor cu un exces de amină secundară conform reacţiilor (4) şi (5):

$$PCl_3 + 6HNR_2 \longrightarrow P(NR_2)_3 + 3[H_2NR_2]^+Cl^- \quad (4)$$

$$POCl_3 + 6HNR_2 \longrightarrow P(O)[N(R)_2]_3 + 3[H_2NR_2]^+Cl^- \quad (5)$$

Partea experimentală

Descrierea metodelor de analiză

Pentru sinteza dialchilester-monofosfatului, ca agent de fosforilare, s-a utilizat dimetilfosfitul sub formă de soluţie toluenică, rezultat pe baza reacţiei dintre triclorura de fosfor şi metanol, în mediu de toluen, urmată de neutralizarea acidului clorhidric rezultat prin barbotare de amoniac gazos, reacţiile (6) şi (7):

$$PCl_3 + 3CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_2P(O)H + CH_3Cl + HCl \quad (6)$$

$$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl \quad (7)$$

1) Concentraţia dimetilfosfitului s-a determinat gaz-cromatografic, folosind un cromatograf de gaz tip Carlo-Erba T prevăzut cu detector catarometric. S-a folosit o coloană de sticlă de lungime l = 1.2 m şi diametru interior ∅=4 mm umplută cu dodecilftalat 10% pe Chromosorb AW-DMCS de 80-100 mesh. Condiţiile de analiză: T_{inj}=120°C, T_{det}=160°C, T_{col}=110°C, debit gaz purtător (H_2) = 80 ml/min.

2) 3,3'-iminodipropionitrilului s-a obţinut prin reacţia de β-cianoetilare a amoniacului rezultând un amestec format din N,N-bis(β-cianoetil)amina (III) şi N,N,N-tris(β-cianoetil) amina(IV). Raportului molar între amina secundară şi cea terţiară s-a determinat prin metoda titrometrică descrisă în lucrarea [8].

3) Determinarea conţinutului procentual de fosfor (%P) s-a bazat pe metoda transformării fosforului organic în acid fosforic care, prin reacţia molibdat-vanadat, formează un complex colorat a cărui concentraţie se determină colorimetric.

Reactivii folosiţi: - acid sulfuric 2N,
- soluţie de metavanadat de amoniu;
- soluţie de molibdat de amoniu;
- soluţie standard de fosfor.

Modul de lucru:

Peste 0.5 g produs uscat se introduc 40 ml H_2SO_4 concentrat şi 5 ml HNO_3. Amestecul rezultat se încălzeşte până se obţine o soluţie clară, apoi se adaugă 20 ml apă distilată şi se încălzeşte asigurându-se transformarea fosfatului în ortofosfat. Masa de reacţie se trece cantitativ într-un balon de 250 ml; se iau 10 ml din conţinut şi se trec într-un balon de 100 ml. Se adaugă 100 ml apă distilată, 10 ml metavanadat de amoniu.. Soluţia obţinută se agită după care se adaugă 10 ml molibdat de amoniu. Conţinutul balonului se aduce la semn cu apa distilată. Soluţia obţinută reprezintă soluţia de analizat. Într-un alt balon de 100 ml se introduc 50 ml apă distilată şi 1 ml soluţie de bază (standard), 1.7 ml acid sulfuric concentrat 10 ml soluţie vanadat de amoniu şi 10 ml soluţie molibdat de amoniu. Soluţia obţinută reprezintă soluţia test. Cele două soluţii (test şi de analizat) se ţin timp de o oră până la apariţia culorii maxime apoi se analizează fotocolorimetric la . = 410 nm în cuva de 10 mm.

Calculul concentraţiei de fosfor se face pe baza ecuaţiei:

$$P(\%) = \frac{0,5 \cdot Ep \cdot 100 \cdot 25}{Ee \cdot m} \quad (9)$$

unde: *Ep* este valoarea extincţiei probei luate în lucru;
Ee - valoarea extincţiei soluţiei etalon care conţine 0,5 mg fosfor la 100 ml;
m - masa probei, mg.

Reacţia de fosforilare a 3,3'- iminodipropionnitrilului cu dimetilfosfit

S-a utilizat un amestec de N,N bis(β-cianoetil)amina şi N,N,N tris(β-cianoetil) amina în raport molar 10:1. Reacţia globală a procesului poate fi reprezentată prin ecuaţia stoichiometrică (10):

$$10(CH_3O)_2P(O)H + 10NH(CH_2CH_2CN)_2 + N(CH_2CH_2CN)_3 + 10\,CCl_4 \xrightarrow{Et_3N}$$

$$10(CH_3O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\text{-}N(CH_2CH_2CN)_2 + [NH(CH_2CH_2CN)_3]^+Cl^- + 9[Et_3NH]^+Cl^- + 10CHCl_3 \quad (10)$$

În soluția toluenică a 0.1 moli 3,3'-iminodipropionitril, 0.1 moli CCl_4 și 0.1 moli Et_3N se introduc sub agitare intensă la o temperatură de 0-5°C, timp de 15 min., 0.1 moli de dimetilfosfit, soluție toluenică. După adăugarea completă a soluției de dimetilfosfit masa de reacție se menține sub agitare timp de 2h la temperatura ambiantă și se lasă peste noapte. Amestecul final de reacție se filtrează, iar filtratul se distilează sub vid pentru eliminarea solventului și a reactanților nereacționați. Produsul astfel obținut este analizat spectrofotometric, IR (tabelul 1), și din punct de vedere al conținutului de fosfor.

Sinteza N,N,N -hexa-(β-cianoetil)fosfonamida

Dacă se lucrează cu un amestec inițial de reacție, (amină terțiară: amină secundară = 1:7), reacția globală poate fi reprezentată prin ecuația stoichiometrică (11):

$$21NH(CH_2CH_2CN)_2 + 3N(CH_2CH_2CN)_3 + 4\,PCl_3 \longrightarrow 4P[N(CH_2CH_2CN)_2]_3 +$$

$$+ [NH(CH_2CH_2CN)_3]^+Cl^- + 9[H_2N(CH_2CH_2CN)_2]^+Cl^- \qquad (11)$$

Într-un reactor de sticlă Sovirel de 1l, prevăzut cu manta de încălzire-răcire, agitator tip ancoră, termometru, refrigerent, ce comunică cu atmosfera printr-un tub cu $CaCl_2$, se introduce o soluție de dicloretan obținută în prealabil prin dizolvarea unui amestec de amine format din 3,3'-iminodipropionitril și tris(β-cianoetil)amina. Masa de reacție se răcește până la temperatura de -5°C când se începe adăugarea triclorurii de fosfor, astfel încât temperatura de reacție să nu depășească +10°C. După terminarea reacției, sărurile cuaternare de amoniu se îndepărtează prin filtrare, iar distilatul obținut se distilează sub vid pentru eliminarea dicloretanului. Produsul de blaz rezultat este analizat spectrofotometric IR și în conținutul de fosfor. Rezultatele analizelor de fosfor indică un produs care conține % P_{exp}=7.5%, față de %P_{cal}=7.8%.

Sinteza hexa(β-cianoetil)fosfortriamidei

Dacă se lucrează cu un raport inițial de reacție(amina secundară:amina terțiară= 7:1), reacția globală poate fi exprimată prin ecuația stoichiometrică (12):

$$21NH(CH_2CH_2CN)_2 + 3N(CH_2CH_2CN)_3 + 4\,POCl_3 \longrightarrow 4P[N(CH_2CH_2CN)_2]_3 +$$

$$+ 3[NH(CH_2CH_2CN)_3]^+Cl^- + 9[H_2N(CH_2CH_2CN)_2]^+Cl^- \qquad (12)$$

Într-un reactor de sticlă Sovirel de 1l, prevăzut cu manta de încălzire-răcire, agitator tip ancoră, termometru, refrigerent ce comunică cu atmosfera printr-un tub cu $CaCl_2$, se introduce o soluție de dicloretan în care s-a dizolvat amestecul de 3,3'-iminodipropionitril (81%), tris(β-cianoetil)amina (19%).

Masa de reacție se răcește până la temperatura de -5°C, când se începe adăugarea de oxiclorură de fosfor (99%), astfel încât temperatura de reacție să nu depășească +10°C. După terminarea reacției (timp de reacție 2h), sărurile cuaternare de amoniu se îndepărtează prin filtrare, iar distilatul obținut se distilează sub vid pentru eliminarea dicloretanului. Produsul de blaz rezultat este analizat spectrofotometric IR și în conținutul de fosfor. Rezultatele analizelor de fosfor indică un produs care conține %P_{exp}=7.3%, față de %P_{calc}=7.5%.

Rezultate și discuții

1. Pentru sinteza unor compuși organofosforici din clasa diesterofosforamidelor, care conțin elemente structurale de tip β-cianoetil, se poate aplica cu succes reacția de fosforilare a 3,3'-iminodipropionitrilului cu dimetilfosfit. Utilizând un amestec de reacție format din amine secundare și terțiare, în proporția rezultată din procesul de β-cianoetilare a amoniacului, se poate elabora o cale de sinteză, care permite obținerea unui produs final de puritate dorită.

2. Sinteza hexa(β-cianoetil)-fosfono și fosforo-triamidelor se poate realiza prin reacția triclorurii de fosfor, sau prin reacția oxiclorurii de fosfor cu 3,3'-iminodipropionitrilului în amestec cu N,N,N-tris(β-cianoetil)amina, așa cum se obține din reacția de β-cianoetilare a amoniacului.

3. Compușii organofosforici care conțin una sau mai multe grupe β-cianoetilate constituie o clasă importantă de intermediari; gruparea -C≡N este un centru de reacție deosebit de eficient pentru o serie de transformări chimice.

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE ÎN REACȚIA DE FOSFORILARE A N,N-bis-(β-CIANOETIL)AMINEI CU DIMETILFOSFIT

Nr.	Reactanți					Produși de reacție		
	IBPN	DME	CCl_4	Et_3N	N_2:N_3	masa produs	%P	Spectre IR cm^{-1}
1	0,5	0,5	0,5	0,5	10:1	54	11.4	P-N: 760-700 P-O-C: 1100-980 P=O: 1200-1000 CH_2CH_2CN: 2300
2	0,35	0,35	0,35	0,3	7:1	48	13.7	P-N: 800-700 P-O-C: 1070-900 P=O: 1300-1100 CH_2CH_2CN: 2100
3	0,5	0,5	0,5	0,45	10:1	50	12.8	P-N: 810-750 P-O-C: 1100-900 P=O: 1280-1100 CH_2CH_2CN: 2250
4	0,55	0,55	0,55	0,55	10:1	53	13.7	P-N: 800-700 P-O-C: 1050-900 P=O: 1250-1100 CH_2CH_2CN: 2250

Concluzii

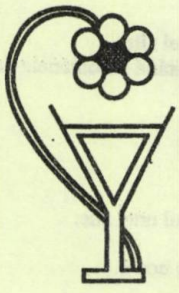
Reacția de fosforilare a 3,3'-iminodipropionitrilului, în amestec cu N,N,N-tris(β-cianoetil)amina (așa cum rezultă din reacția de β-cianoetilare a amoniacului), cu dimetilfosfit, triclorura de fosfor și respetiv oxiclorura de fosfor, permite sinteza a trei structuri de compuși organo-fosforici ce conțin gruparea deosebit de reactivă $-N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2$ și legătura P-N.

Bibliografie

1. VÂLCEANU,R. și PURDELEA,D., Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui, Ed.Academiei RSR, 1965, București, p.243
2. LYONS,J.W., The Chemistry and uses for retardants, John-Wiley, New-York, 1970, p.21
3. PETROV,P., Aditivi organofosforici pentru carburanți, lubrifianți și fluide funcționale, Referat teză de doctorat, Institutul Politehnic Timișoara, 1989
4. VLASSA,M., STROJESCU,M., KEZDI,N. și TEODOR,F., Cataliza prin transfer interfazic - Aplicații în chimia organică, Ed. Dacia Cluj-Napoca, 1983, p.175
5. SASSE,K., Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Bond XII/2, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1964, p.289
6. KABACHNIK,M., MEDVEDI,T., Ia., Doklady Acad.Nouk.SSSR, **83**, 1952, p.689
7. FIELDS,E.K., J.Am.Chem.Soc., **74**, 1952,,p.1528
8. PETROV,P., DRAGOȘ,A., EICHERT,M. și CRĂCIUN,R., Rev.Ind.Ușoară, **2**, 1987, p.1160
9. KULIEV,A.M., Khimija j Technologya Prisadok k Maslam j Toplivam, Izd.Khimija, Moscova, 1972, p.7

Intrat în redacție: 17 II 1993

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, Bucureşti
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă oferă pentru sănătatea Dvs din Farmacia Domnului:

- **Extracte variate din plante medicinale din cultură şi floră spontană, de uz cosmetic şi farmaceutic**
- **Medicamente: Anghirol, Fitodiab, Neuromion, Chelstop**
- **Săpun moale, lichid destinat protecţiei epidermei**
- **Oţet alimentar vitaminizant**

Plante, principii active şi medicamente naturale noi

III. PĂDUCELUL ÎN TRATAMENTELE FITOTERAPEUTICE

Urmare a cercetărilor făcute pentru identificarea şi dozarea principiilor active conţinute şi stabilirea modului de a acţiona al acestora, "Păducelul", conform literaturii de specialitate [1-11], este utilizat în realizarea a diferite formule fitoterapeutice simple sau complexe, cu acţiune benefică într-o serie de tratamente medicale.

Formule simple

1. Insuficienţă coronariană (cardiopatie ischemică)

a)infuzie obţinută din 1-2 linguriţe de frunze, flori sau fructe la o cană de apă; se bea imediat în cazul unei crize sau în mod preventiv în cursul unei zile;

b) tinctură farmaceutică - se iau 15-20 de picături curativ şi preventiv de 3 ori pe zi înainte de mese.

Contribuie la echilibrarea raportului între aportul de sânge oxigenat şi nevoile miocardului prin reducerea spasmelor coronarelor.

2. Angină pectorală

Se procedează ca la punctul 1, cu următoarele precizări:

a) 1/3 din cantitate se bea obligatoriu seara la culcare;

b) se iau 10-15 picături de 3-5 ori pe zi, din care ultima priză la culcare.

Acţiunea este similară celei de la punctul 1, crizele de angină pectorală putând fi determinate de cardiopatia ischemică.

3. Insuficienţă cardiacă compensată

- infuzie obţinută din o linguriţă de frunze, flori sau fructe la o cană de apă; se bea fracţionat în cursul unei zile.

Influenţează normalizarea contracţiilor deficitare ale inimii (insuficienţă sistolică).

4. Aritmii cardiace

Obţinerea şi utilizarea infuziei, conform punctului 1.

Utilizarea tincturii farmaceutice, conform punctului 2.

Se mai pot folosi:

a) pulbere, obţinută din fructe măcinate; se ia de 3 ori pe zi câte 1 vârf de cuţit.

b) sirop, obţinut din 60 g fructe la 1 l de apă, lăsate la macerat la rece două ore şi apoi fierte până la înmuierea fructelor; se extrag sâmburii prin paserare, se adaugă, peste pulpa rămasă, apăpunctului până la 1/2 litru şi 150-200 g zahăr; se ţine la rece, evitând fermentarea prin adaos de nipagin; se ia câte o linguriţă înainte de culcare.

Ajută la echilibrarea ritmului bătăilor inimii, prin egalizarea numărului contracţiilor şi a intervalelor dintre ele.

5. Nevroză cardiacă

Se procedează conform punctului 1, cu următoarele precizări:

a) 1/3 din infuzie se bea seara la culcare;

b) se iau 10-15 picături de tinctură de 3 ori pe zi.

Combate tulburările cardiace subiective (dureri, palpitaţii, sufocaţii) apărute pe fondul unei astenii generale.

6. Insomnii

a) infuzie obţinută din 1 1/2 linguriţă de frunze, flori sau fructe la o cană de apă; se bea seara la culcare.

b) tinctură farmaceutică: se iau 10-15 picături, de 3 ori pe zi, din care ultima priză la culcare.

Are o acţiune benefică în asigurarea somnului, acţionând asupra nevrozelor, depresiunilor psihice, fobiilor etc.

7. Hipertensiune

Obţinerea şi utilizarea infuziei şi tincturii conform punctului 1, cu precizarea că 1/3 din infuzie se bea seara înainte de culcare. Prin efectul sedativ şi vasodilatator contribuie la scăderea tensiunii arteriale.

8. Ateroscleroză
- infuzie obținută din 1-2 linguriţe de frunze, flori sau fructe la o cană de apă; se bea o cană pe zi.
Contribuie la menţinerea elasticităţii pereţilor arterelor şi arteriolelor, evitând scleroza.
9. Boala Raynaud
- infuzie obţinută din o linguriţă de frunze, flori sau fructe la o cană de apă; se bea fracţionat în cursul unei zile.
Participă la normalizarea funcţională a arterelor terminale de la degetele mâinilor şi picioarelor, evitând fenomenele de vasoconstricţie.
10. Hipertiroidă
- tinctură farmaceutică - se iau 15 picături de 3 ori pe zi.
Reduce nervozităţile, palpitaţiile şi tahicardia cauzate de hiperfuncţia tiroidei.
11. Menopauză
a) - infuzie obţinută din 1-2 linguriţe de frunze, flori sau fructe la o cană de apă; se bea fracţionat în cursul unei zile;
b) tinctură farmaceutică - se iau 15 picături de 3 ori pe zi sau 30 picături seara.
Acţionează asupra tulburărilor de ritm cardiac, nervozităţilor, insomniilor, ameţelilor etc. cauzate de boală.
12. Enterocolită
a) decoct, obţinut din 30 g fructe la 1 l de apă, care se fierbe în clocot; se beau, după caz, mai multe căni pe zi;
b) macerat, obţinut din 100 g fructe la o cană de apă, lăsate 12 h, după care se fierbe 10 min; se bea în cursul unei zile în trei reprize.
Ajută la calmarea inflamaţiilor intestinului subţire şi gros.
13. Carenţe vitaminice
- infuzie obţinută din o lingură de fructe la o cană de apă; se beau 3 căni pe zi. Are efect în ameliorarea deficitului vitaminic.

Formule complexe (amestecuri de plante) recomandate ca ceaiuri

1. Angină pectorală
Rp - Flori de păducel (Flores crataegi), 10 g; flori de soc (Flores sambucci), 10 g; fructe de fenicul (Fructus foeniculi), 10 g; rădăcină de valeriană (Radix valerianae), 20 g; flori de tei (Flores tiliae), 50 g.
- infuzie din 1 lingură de amestec de plante la o cană de apă; se beau 1-2 căni pe zi în timpul crizei.
2. Ateroscleroză
Rp - Flori de păducel, 10 g; frunze de vâsc (Folium visci), 10 g; bulbi de usturoi mărunţiţi (Bulbus allii), 10 g.
- infuzie (sau macerat la rece) din o linguriţă de amestec la o cană de apă; se beau 2-3 căni pe zi. Se poate folosi şi în cazul hipertensiunii.
Rp - flori de păducel, 15 g; bulbi de usturoi mărunţiţi, 15 g; coada calului (Herba equiseti,) 25 g; frunze de mentă (Folium menthae) 25 g; flori de arnică (Flores arnicae), 5 g.
- într-un vas emailat se pune o lingură de amestec de plante şi o cană de apă, care se lasă în repaus timp de 2 h, apoi se dă în clocot, se lasă să se răcească 15 min şi se strecoară; jumătate din cantitate se bea dimineaţa şi jumătate seara. Cura durează 30 de zile şi se poate repeta după o lună de repaus.
3. Afecţiuni cardiace cu substrat nervos
Rp - frunze şi flori de păducel, 33 g; iarbă de talpa gâştii (Herba leonuri), 33 g; rădăcină de valeriană, 33 g.
- infuzie din 1-2 linguriţe de amestec la o cană de apă; se beau 1-2 căni pe zi.
Rp - frunze şi flori de păducel 20 g; iarbă de talpa gâştii, 25 g; iarbă de troscot (Herba polygonii), 45 g; frunze de roiniţă (Folium melissae), 10 g.
- infuzie din o linguriţă de amestec la o cană de apă; se beau 2-3 căni pe zi, ultima înainte de culcare.
4. Hipertensiune arterială
Rp - flori şi frunze de păducel, 30 g; flori de sulfină (Flores meliloti), 20 g; flori de coada şoricelului (Flores millefolii), 40 g; frunze şi rămurele de vâsc, 10 g.
- infuzie din 1 lingură de amestec la o cană de apă; se bea în cursul unei zile în reprize.
Rp - frunze şi rămurele de vâsc, 5 g; flori de păducel, 5 g.
- infuzie de o lingură amestec la o cană de apă; se beau 2 căni pe zi.
5. Tulburări de menopauză
Rp - flori şi frunze de păducel 20 g; iarbă de talpa gâştii 20 g; frunze de mentă 30 g; fructe de fenicul 10 g; rădăcină de valeriană 20 g.
- infuzie din 2 linguri de amestec în 500 ml de apă; se beau 2 căni pe zi, călduţe şi îndulcite cu miere, una dimineaţa şi una seara la culcare.
6. Sedative (afecţiuni ale sistemului nervos)
Rp - flori şi frunze de păducel, 25 g; flori de lavandă (Flores lavandulae), 10 g; iarbă de talpa gâştii, 30 g; fructe de fenicul, 15 g; rădăcină de valeriană, 20 g.
- decoct de 5 min din o lingură de amestec la o cană de apă; se beau 2 căni pe zi, una în cursul dimineţii, a doua după masa de seară.
7. Insomnii
Rp - flori şi frunze de păducel, 10 g; flori de tei, 20 g; frunze de roiniţă, 20 g; iarbă de talpa gâştii, 40 g; iarbă de şovârv (Herba origani), 10 g.
- infuzie din 2 linguri de amestec la o cană de apă; se beau 2 căni pe zi, una dimineaţa, alta seara la culcare.
8. Tulburări neurovegetative
Rp - flori şi frunze de păducel, 20 g; iarbă de vinariţă (Herba asperulae), 20 g; iarbă de pelin (Herba absinhii), 25 g; iarbă de talpa gâştii, 25 g; flori de arnică, 10 g.
- infuzie din 2 linguriţe de amestec la o cană de apă; se beau 2 căni, una în cursul zilei, alta seara înainte de culcare.

Bibliografie

1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaţilor (Farmacia de cărnară), Ed. F-D Stil Commerce, Bucureşti, 1995
2. VALNET, J., Tratamentul bolilor la legume, fructe şi cereale, Ed.Garamond, Bucureşti, 1994
3. MOCANU, S., Farmacia naturii, Ed. Militară, Bucureşti, 1993
4. DUMITRU, E. şi DUMITRU, R., Terapia naturistă, Ed. Ştiinţifică, 1993
5. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M. şi ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, Bucureşti, 1988
6. GEICULESCU, V., Bioterapia, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986
7. BUJOR, O. şi ALEXAN, M., Plante medicinale şi aromatice de la A la Z, Ed. Recoop, Bucureşti, 1984
8. RADU, A. şi ANDRONESCU, E., Vademecum fitoterapeutic, Ed. Medicală, Bucureşti, 1984
9. CONSTANTINESCU, C. şi HAŢIEGANU, M., Plante medicinale, Ed. Medicală, Bucureşti, 1979
10. PECULESCU, M. şi POPESCU, H., Plante medicinale şi terapia modernă, Ed. Ceres, Bucureşti, 1978
11. BEGININI, R., Pianti medicinali, farmacologia e terapia, vol. II. Invento dela Befa, Milano, 1964

MARIA GAVRILESCU
RODICA-VIORICA ROMAN
VASILE EFIMOV

Aspecte privind bilanţul entropiei în procese de biosinteză

C.Ż.: 573.6

The paper presents the results obtained in working out an enthropy balance for the bacitracin biosynthesis, assuming the thermodynamic relationship validity for the irreversible processes in case of biological processes where the microbial growth is associated with getting a product, according to the model proposed by Bormann.

In the bacitracin biosynthesis, the deviat ions from the thermodynamic equilibrium state are due to the two main disturbing factors: i.e. the microbial growth and the production of antibiotic, the former having a greater weight than the latter. These deviations from the equilibrium state can provide a basis for comparison between apparently identical batches, as well as a possibility to identify the presence of other disturbing factors, responsible for deviations from the equilibrium state which should not be justified if only the two above mentioned factors were considered.

Gradul de conversie a unui substrat nutritiv la celule microbiale sau produse biosintetizate este o problemă abordată larg de specialişti, atât din punct de vedere teoretic, cât şi practic.

Abordările teoretice şi experimentale privesc de exemplu electronii disponibili pentru oxidare [1-3], transferul anabolic/catabolic al ATP [4], relaţia carbon/energie [5], bilanţurile de entropie [6,7].

Bormann [6] a determinat coeficienţii de conversie a substratului nutritiv la produs, subliniind în acelaşi timp că metabolismul secundar reprezintă o parte specială a continuării metabolismului primar ca o concluzie la concordanţa constantă între coeficienţii energetici pentru sinteza metabolitului primar şi secundar.

Într-o altă lucrare, Bormann şi alţii [7], luând în considerare atât metabolismul primar, cât şi cel secundar, a analizat bilanţul entropiei în fermentaţia l-lizinei şi nurseotricinei.

Rezultatele obţinute au indicat concordanţa datelor cu valorile calculate presupunând valabilitatea relaţiilor termodinamice pentru procesele ireversibile şi în cazul proceselor biologice.

Deşi nu s-a ajuns la o înţelegere deplină în privinţa aplicabilităţii relaţiilor termodinamice pentru procesele ireversibile la sistemele biologice, un număr de publicaţii au presupus valabilitatea ecuaţiilor de bază ale variaţiei entropiei pentru organisme viabile [7,8].

Aplicarea acestei teorii permite determinarea producţiei de entropie prin măsurarea transferului de entropie, exprimat ca rată a producţiei de căldură în condiţii staţionare.

Această lucrare îşi propune realizarea bilanţului entropiei în procesul de biosinteză a bacitracinei, în care creşterea microbială este asociată cu biosinteza de produs, urmată de analiza producţiei şi variaţiei de entropie în relaţia cu principalele momente ale procesului, creşterea şi elaborarea de antibiotic, consideraţi ca factori perturbatori, folosind relaţiile propuse de Bormann şi alţii [7].

Ing.MARIA GAVRILESCU, ing.RODICA-VIORICA ROMAN şi ing. VASILE EFIMOV, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice Iaşi

Considerații teoretice

Bilanțul entropiei în procesul de biosinteză a bacitracinei s-a realizat pe baza relațiilor stabilite de Bermudez și Wagensberg[8], completate de Bormann și alții [7].

Conform acestor relații, variația entropiei poate fi exprimată prin ecuația (1):

$$\frac{1}{X}\frac{\delta S}{\delta t} = R_{11}\mu(S)^2 + 2R_{12}\mu(S)k_p + R_{22}k_p^2 + R_m m^2{}_c + \frac{1}{T}\frac{Q}{X} \quad (1)$$

Coeficienții R se numesc coeficienți de rezistență sau fenomenologici, iar $\mu(S)$, k_p și m_c reprezintă vitezele specifice de creștere a metabolismului.

Entropia transferată este reprezentată de termenul $\frac{1}{T}\frac{Q}{X}$, adică viteza specifică de degajare a căldurii raportată la temperatura procesului.

Estimarea coeficienților fenomenologici se realizează prin identificarea stărilor staționare, adică momentele pentru care transferul de entropie este nul, în faza de creștere, formare de produs și întreținere a metabolismului.

Pentru a construi un set complet de ecuații pentru calculul coeficienților de rezistență trebuiesc îndeplinite următoarele patru condiții:

1. Viteza de creștere a biomasei și coeficientul de întreținere corespund unei stări staționare și este absentă formarea de produs:

$$R_{11}\mu(S)_I^2 + R_m m^2{}_c = -\frac{1}{T}\frac{Q_I}{X} \quad (2)$$

2. Viteza de formare a produsului și coeficientul de întreținere corespund unei stări staționare și creșterea este absentă:

$$R_{22}k^2{}_{pII} + R_m m^2{}_c = -\frac{1}{T}\frac{Q_{II}}{X} \quad (3)$$

3. Viteza de creștere, de formare a produsului și coeficientul de menținere corespund unei stări staționare:

$$R_{11}\mu(S)_{III}^2 + 2R_{12}\mu(S)_{III} + R_{22}k^2_{pIII} + R_m m_c^2 = -\frac{1}{T}\frac{Q_{III}}{X} \quad (4)$$

4. Coeficientul de întreținere corespunde unei stări staționare în absența simultană a creșterii și formării de produs:

$$R_m m_c^2 = -\frac{1}{T}\frac{Q_{IV}}{X} \quad (5)$$

Din ecuațiile (2-5) coeficienții de rezistență sunt dați de următoarele ecuații:

$$R_{11} = \frac{\frac{-Q_I}{TX} - R_m m^2{}_c}{\mu(S)_I^2}$$

$$R_{12} = \frac{\frac{-Q_{III}}{TX} - R_{11}\mu(S)_{III}^2 - R_{22}k^2_{pIII} + R_m m_c^2}{\mu(S)_{III}k_{pIII}} \quad (6)$$

$$R_{22} = \frac{\frac{-Q_{II}}{TX} - R_m m^2{}_c}{k^2_{pII}}$$

Partea experimentală

Datele necesare întocmirii bilanțului entropiei au fost obținute în procesul de biosinteză a bacitracinei realizat prin cultivarea submersă, aerobă în sistem discontinuu, pe un mediu de cultură adecvat a microorganismului producător Bacillus licheniformis.

Tabelul 1

CONDIȚII DE BIOSINTEZĂ A BACITRACINEI

Vârsta culturii, h	Turația agitatorului, rpm	Viteza periferică, m/s	Viteza de aerare, l/l min	Consum specific de putere, Kw/m^3
Experiment 1				
0	700	3,114	1,40	1,80
4	700	3,114	1,42	1,85
8	704	3,132	1,17	1,48
12	704	3,132	1,17	1,45
16	700	3,114	1,00	1,28
20	708	3,149	1,00	1,60
24	704	3,132	0,75	1,56
28	700	3,114	0,75	1,60
32	708	3,149	0,75	1,45
Experiment 2				
0	720	3,203	0,5	2,40
4	720	3,203	0,5	2,40
8	736	3,274	0,5	2,57
12	736	3,274	0,5	2,63
16	756	3	0,5	2,54
20	800	3,558	0,5	2,45
24	800	3,558	0,5	2,46
28	788	3,505	0,5	2,38
32	788	3,505	0,5	2,33

Biosinteza s-a desfășurat într-un bioreactor de laborator complet șicanat cu volumul util de 10 l, prevăzut cu agitator tip turbină.

Viteza de evoluție a căldurii biologice a fost determinată din diagrama de temperatură a procesului:

$$Q = mC_p \Delta t\,(t) \tag{7}$$

Viteza de creștere a biomasei μ (S) s-a determinat cu relația:

$$\mu_{(S)} = \frac{1}{\bar{X}} \cdot \frac{X_2 - X_1}{t_2 - t_1} \tag{8}$$

în care: X_2, X_1 sunt valorile biomasei la timpul t_2 respectiv t_1, iar $\bar{X}$ este valoarea medie a biomasei în intervalul de timp (t_1-t_2).

Biomasa a fost determinată ca valori ale ADN în timpul desfășurării procesului [9].

Viteza de formare a produsului, k_p a fost determinată cu relația:

$$k_p = \frac{1}{\bar{X}} \frac{\Delta P}{\Delta t} \tag{9}$$

în care $\Delta P = P_2$-P_1 este concentrația antibioticului în momentele t_2 respectiv t_1, iar $\bar{X}$ are semnificația din relația (8).

Tabelul 2

DATE ALE STĂRII STAȚIONARE

Timp, h	Starea staționară	$\mu(S)/h^{-1}$	k_p, h^{-1}	Q, J/s.l	Coeficient de rezistență, J s/gK
Experiment 1					
2-4	I	0,294	0	11,382	R_{11}=-5,493 . 10^6
20-22	II	0	0,645	3,032	R_{22}=-0,297 . 10^6
12-16	III	0,06	0,682	3,727	R_{12}=-0,149 . 10^6
Experiment 2					
4-6	I	0,092	0	4,17	R_{11}=-2,013. 10^7
24-28	II	0	0,588	4,03	R_{22}=-0,476 . 10^6
18-20	III	0,065	0,333	7,30	R_{12}=-7,63. 10^6

Evoluția procesului de biosinteză a bacitracinei s-a urmărit pe parcursul a două serii de experimente, care diferă între ele prin condițiile de aerare și agitare (tabelul 1), ceilalți parametri cum ar fi: compoziția mediului de cultivare, cantitatea de material de însămânțare, *p*H de start și temperatura de fermentație fiind menținute constante.

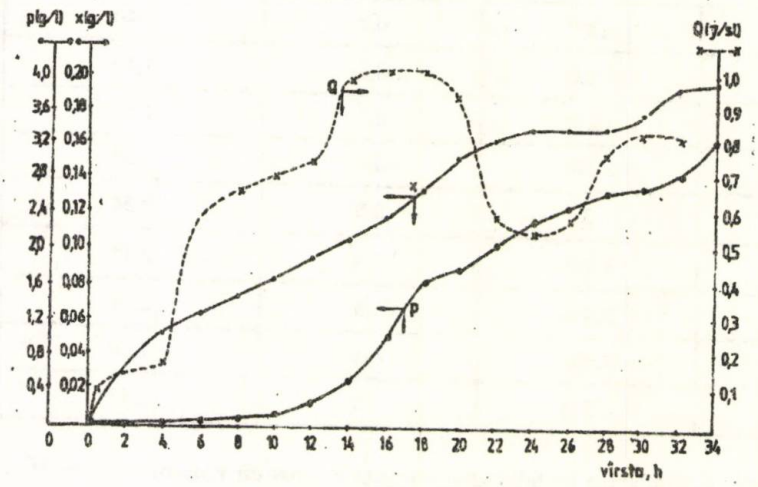


Fig. 1. Dinamica creșterii, formării de produs și evoluția căldurii pentru determinarea stărilor de staționare și a parametrilor specifici acestei stări pentru experimentul 1

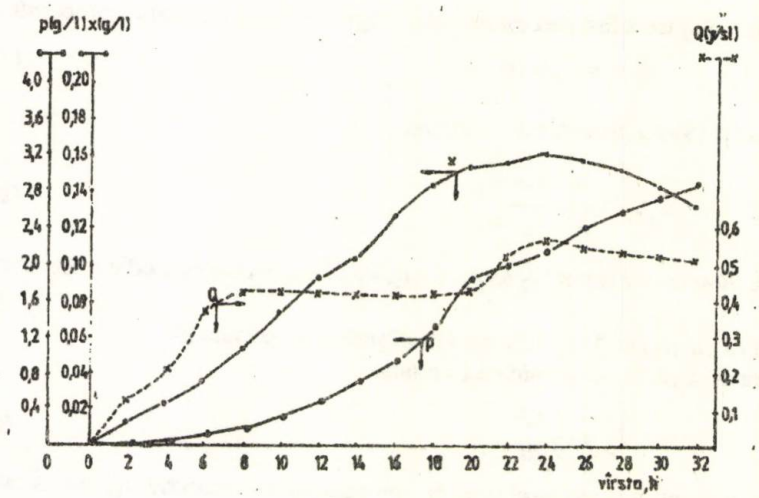


Fig. 2. Dinamica creșterii, formării de produs și evoluția căldurii pentru determinarea stărilor staționare și a parametrilor specifici acestei stări pentru experimentul 2

Rezultate şi discuţii

Din reprezentarea grafică a dinamicii creşterii, formării produsului şi evoluţiei căldurii (fig. 1, 2) se pot releva trei stări staţionare în raport cu vitezele menţionate.

Deoarece absenţa stării staţionare (prin absenţa creşterii şi formării produsului (5) complică determinarea coeficientului de întreţinere m_o, s-a adoptat pentru calcul valoarea $R_m m_c^2$=-4,25.10^{-4} J/s.g°K, presupusă ca reprezentativă pentru fermentaţiile cu elaborare de metaboliţi secundari [10].

Utilizând datele reale obţinute în urma identificării stărilor staţionare şi aplicând ecuaţia (6) se obţin valorile coeficienţilor de rezistenţă pentru cele două serii de experimente (tabelul 2).

Cu ajutorul valorilor coeficienţilor de rezistenţă, cunoscând vitezele de creştere (ecuaţia 8) şi vitezele de formare a produsului (ecuaţia 9), precum şi vitezele de evoluţie a căldurii biologice, s-au determinat, aplicând ecuaţia (1), valorile entropiei transferate, producţiei de entropie şi variaţiei de entropie (tabelele 3 şi 4).

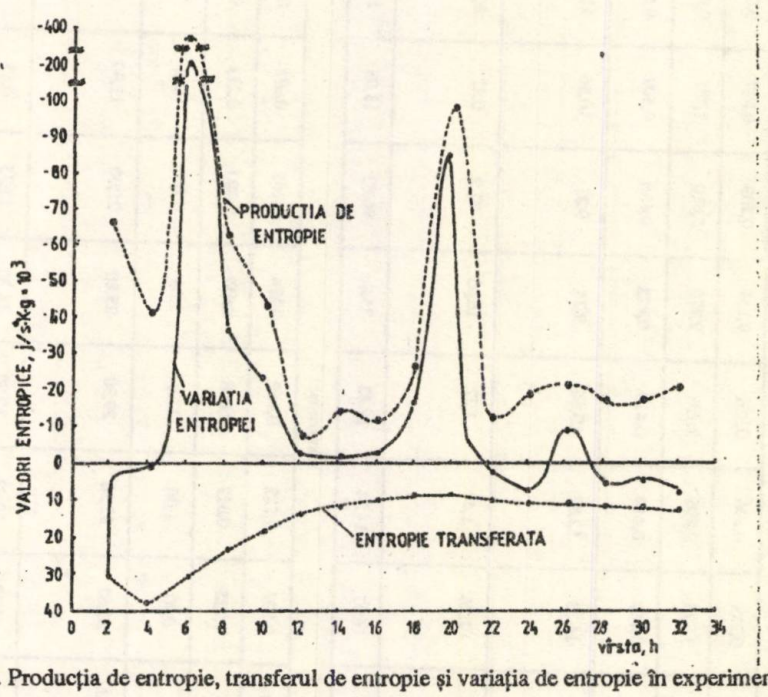


Fig. 3. Producţia de entropie, transferul de entropie şi variaţia de entropie în experimentul 1

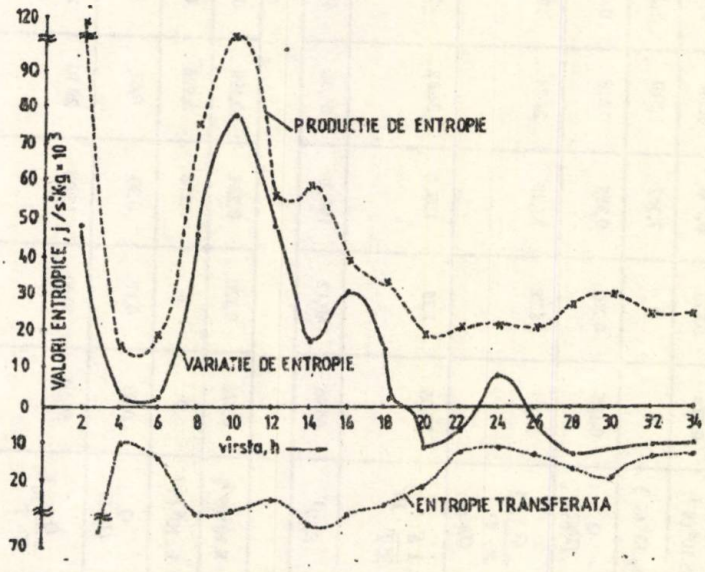


Fig. 4. Producţia de entropie, transferul de entropie şi variaţia de entropie în experimentul 2

Tabelul 3

VITEZELE DE CREȘTERE, DE FORMARE A PRODUSULUI ȘI DE EVOLUȚIE A CĂLDURII ȘI VALORILE TERMENILOR ENTROPICI ÎN BIOSINTEZA BACITRACINEI

Vârsta culturii	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32
Experiment 1																
$S.10^4 (S^{-1})$	0,278	0,820	0,706	0,544	0,427	0,283	0,196	0,261	0,154	0,103	0,027	0,044	- 0,026	- 0,018	- 0,120	- 0,089
$k_p.10^4 (S^{-1})$	0	0	7,062	1,510	3,205	3,325	2,806	2,731	2,770	5,610	1,787	0,870	2,590	1,320	1,384	1,493
Q (J/s.l)	0,125	0,262	0,355	0,418	0,419	0,419	0,419	0,419	0,422	0,436	0,509	0,553	0,550	0,540	0,530	0,511
$\frac{Q}{X \cdot T} 10^3$ (J/s.g)	33,90	38,78	31,23	24,74	18,19	14,83	12,87	10,66	9,75	9,21	10,56	11,11	11,26	11,19	11,98	12,32
$\frac{1}{\overline{X}\overline{T}} \frac{S}{} \cdot 10^3$	33,05	1,35	- 159, 0	- 36,82	- 24,0	- 1,24	- 1,47	- 1,77	- 16,05	- 87,2	0,47	8,217	- 9,40	5,50	4,56	9,36
$S.10^3$	66,95	40,12	190,23	61,56	42,20	16,07	14,34	12,43	25,8	96,83	11,03	19,33	20,66	16,7	16,54	21,7
Experiment 2																
$S.10^4 (S^{-1})$	0,278	0,820	0,231	0,198	0,174	0,197	0,122	0,160	0,174	0,181	0,078	0,050	0	0	0,079	0,11
$k_p.10^4 (S^{-1}$	0	0	0,278	0,926	0,56	0,925	0,817	0,868	0,657	0,080	0,213	0,158	0,095	0,081	0,026	0,075
Q (J/s.l)	0,60	0,17	0,30	0,67	0,71	0,80	1,06	1,08	1,08	1,00	0,60	0,57	0,60	0,79	0,83	0,82
$\frac{Q}{X \cdot T} 10^3$	65,10	10,60	15,00	29,10	27,20	26,60	32,30	29,30	25,80	21,00	11,90	10,90	11,50	15,20	15,10	13,70
$\frac{1}{\overline{X}\overline{T}} \frac{S}{} \cdot 10^3$	- 49,70	60,42	0,14	46,37	4,15	48,70	23,08	30,50	14,30	13,35	6,63	- 9,14	10,40	14,30	16,90	10,40
$S.10^3$	65,38	59,58	199,90	126,62	148,0	114,25	155,60	110,6	98,78	66,44	64,47	67,64	76,04	91,47	84,9	71,73

Comparând valorile termenilor entropiei (fig. 3 şi 4) pentru cele două experimente se constată existenţa unor domenii calitative şi cantitative distincte. În primul rând, valorile coeficienţilor de rezistenţă sunt diferite, în special pentru creşterea biomasei, ceea ce înseamnă că relaţiile metabolice dintre intrările şi ieşirile complexului biochimic sunt variabile.

Variaţia entropiei în timp este maximă în perioada de creştere (până la vârsta culturii de 16 h). Elaborarea metabolitului secundar crează stări entropice diferite la momente diferite ale biosintezei: în experimentul 1 după 16 h, cu un maxim între 18-20 h; în experimentul 2 după 14 h, cu o stare staţionară între 16-18 h după care, producerea de metabolit secundar perturbă într-o măsură mai mică echilibrul sistemului.

Spre deosebire de experimentul 1, în care sistemul are o mai mare tendinţă spre echilibrare, iar stările staţionare se caracterizează prin valoarea zero a entropiei (stările staţionare pentru creşterea biomasei şi formare de produs sunt mai distincte), în al doilea experiment, deşi sistemul tinde spre starea de echilibru entropic, el este caracterizat printr-o mai mare dezordine ca urmare a existenţei şi a altor factori perturbatori, în afară de "atacul" creşterii şi formării produsului; producţia de entropie atinge un minim relativ, iar entropia transferată are o valoare mai mare.

Una din explicaţiile posibile ale comportării diferite a aceluiaşi sistem - biosinteza bacitracinei - o poate constitui formarea, pe lângă metabolitul secundar dorit şi a altor produse, puse de altfel în evidenţă pe cale cromatografică, situaţia datorată probabil diferenţei între parametrii hidrodinamici care modifică condiţiile de transfer al nutrienţilor spre celulele microbiale.

În ciuda acestor diferenţe este pus clar în evidenţă faptul că, faţă de stările iniţiale de echilibru, faza de creştere constituie un factor puternic perturbator. După o oarecare reechilibrare a sistemului, faza de început a elaborării antibioticului reprezintă un alt factor perturbator.

Faza a doua a dezechilibrului, creştere încetinită sau absenţă asociată cu formare de produs, prezintă o valoare mai mică a producţiei de entropie comparativ cu faza de creştere, iar transferul de entropie se diminuează şi păstrează o valoare relativ constantă.

Concluzii

Abaterile de la starea de echilibru termodinamic în cursul procesului de biosinteză a bacitracinei exprimate prin variaţii entropice se datoresc celor doi factori perturbatori principali: creşterea microbială şi elaborarea de antibiotic. Aceste abateri pot constitui o bază de comparaţie între procese aparent identice, deoarece modificările în producţia de entropie, transferul de entropie şi variaţia de entropie sunt o măsură a influenţei unor factori perturbatori necunoscuţi, dar care pot fi identificaţi.

Mărimile entropice, ca măsură a stării de dezordine a unui sistem, pun în evidenţă perioadele de maximă încărcătură energetică a sistemului, indicând perioadele de maximă vulnerabilitate a procesului de biosinteză.

Bilanţul entropiei poate fi aplicat, în aceeaşi manieră şi pentru alte procese de biosinteză.

Bibliografie

1. ERICKSON, L.E., MINKEVICH, I.G. şi EROSHIN, V.K., Biotechnol. Bioeng., **20**, 1978, p. 1595
2. MINKEVICH, I.G. şi EROSHIN, V.K., Folia Microbiol., **18**, 1973, p.376
3. ERICKSON, L.E., SELGA, S.E. şi VIESTURS, U.E., Biotechnol. Bioeng., **20**, 1978, p.1632
4. ROELS,J.A. şi KOSSEN,N.W.F.,Progr. Ind. Microbiol., **14**, 1978, p.95
5. BABEL, W. şi MÜLLER, R.H., J. Gen. Microbiol., **131**, 1985, p.39
6. BORMANN, E.J., J. Basic Microbiol., **26**, 1986, p.205
7. BORMANN, E.J., GROSSE,H.H. şi MENZ, J.J., Basic Microbiol., **28**, 1988, p.579
8. BERMUDEZ, J. şi WAGENSBERG, J.,J. Theor.Biol., **122**, 1986, p.347
9. MUNROE, H.N. şi FLECK, A., "Methods of Biochemical Analyses", Interscience, New-York, **14**, 1966, p.113
10. HILLIGER, M., KNOEEW, W.A. şi BERGTER, F.Z. Allg. Microbiol., 18, 1978, p.39

Intrat în redacţie : 28 I 1992

VIRGINIA COMAN
CONSTANTIN MĂRUŢOIU
GHEORGHE MARCU
CAMELIA PINTEA

Obţinerea şi caracterizarea silicagelului R modificat chimic

II. Silicagel R *n*-decil

C.Z.: 661.183.7

The paper presents the obtaining and the characterization of n-decyl chemically bonded silica gel, used as a stationary phase in the reversed phase thin layer chromatography (RP-TLC).

Cele mai studiate şi folosite faze staţionare în cromatografia de lichide cu faze inverse sunt fazele modificate chimic *n*-octil şi *n*-octadecil [1-11].

Metoda de sinteză a fazelor staţionare modificate chimic utilizate în cromatografia de lichide de înaltă performanţă, considerată ca fiind cea mai bine cunoscută, este reacţia de organosilanizare şi constă în modificarea suprafeţei silicagelului cu un silan organic [3, 12-16].

Modificarea chimică a suprafeţei silicagelului cu un modificator organofuncţional depinde de: caracteristicile modificatorului (lungimea şi natura catenei, numărul şi reactivitatea grupelor funcţionale, structura chimică a silanului), structura poroasă a silicagelului şi condiţiile de reacţie [14-21].

Influenţa lungimii catenei alchil asupra densităţii de acoperire şi stabilităţii fazei modificate este întâlnită în literatură [1,6-11].

Literatura de specialitate este săracă în date referitoare la faza staţionară silicagel modificat *n*-decil [6,13].

În scopul efectuării unui studiu asupra influenţei lungimii catenei *n*-alchil asupra separărilor pe plăci cromatografice, utilizând pentru modificare silicagelul R (Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca) [22], această lucrare prezintă obţinerea şi caracterizarea silicagelului R modificat chimic *n*-decil.

Partea experimentală

Sinteza fazei staţionare modificată chimic, silicagel R n-decil

Faza staţionară chimic modificată a fost sintetizată în două etape:

Sinteza modificatorului *n*-deciltriclorsilan ($nC_{10}SiCl_3$)

Modificatorul a fost preparat prin reacţia de hidrosililare a 1-decenei cu triclorsilanul (1:1, mol/mol) în prezenţa catalizatorului, acidul hexacloroplatinic (5.10^{-5} atom.gram Pt/l). Sinteza a avut loc pe baie de ulei, într-un balon (250 ml) cu fund rotund cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, pâlnie de picurare, termometru şi agitator magnetic. În balon s-au introdus triclorsilanul (ρ=1,383 g/cm^3, 50 ml) şi catalizatorul ($0,6.10^{-5}$g). Sub agitare continuă, din pâlnia de picurare s-a adăugat în picături 1-decena (ρ=0,741 g/cm^3, 100 ml) la o temperatură a masei de reacţie de 50-60°C. După adăugarea întregii cantităţi de 1-decenă, amestecul de reacţie a fost menţinut sub agitare la 110°C timp de 4 h.

Sinteza fazei staţionare silicagel R modificat chimic (SiO_2-nC_{10} (R))

Silicagelul modificat *n*-decil a fost obţinut prin reacţia silicagelului R cu modificatorul preparat în etapa precedentă (2,5:1, g/g).

Sinteza a fost efectuată pe baie de apă, într-un balon (250 ml) cu fund rotund cu trei gâturi, necesare pentru: refrigerent ascendent, pâlnie de picurare, agitator mecanic, termometru şi barbotor de gaz. În balon s-au introdus silicagelul R (50 g) şi xilenul (175 ml), ca mediu de reacţie.

Chim. VIRGINIA COMAN, dr.chim.CONSTANTIN MĂRUŢOIU, Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca; Prof.dr.GHEORGHE MARCU şi chim. CAMELIA PINTEA, Universitatea "Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie şi Chimie Industrială

La amestecul de reacție încălzit la 60°C, s-a adăugat din pâlnia de picurare *n*-deciltriclorsilanul (20 ml) în picături. Reacția a fost condusă timp de 4 h la 60°C sub agitare continuă. Produsul rezultat a fost răcit, apoi filtrat și spălat cu următorii solvenți: xilen, clorură de metilen și eter etilic anhidru. Produsul obținut cu randamente între 82-84% a fost caracterizat prin analiză elementară (carbon și hidrogen), măsurători de suprafață specifică, spectroscopie IR și testare cromatografică pe strat subțire.

Spectroscopie IR

Spectrele IR au fost înregistrate pe un spectrometru Zeiss Jena Specord 75 în pastilă de bromură de potasiu.

Testarea cromatografică pe strat subțire

Testele cromatografice au fost realizate pe plăci (20x20 cm, 0,3 mm) preparate atât cu silicagel R nemodificat cât și cu silicagel R modificat *n*-decil. Pasta depusă pe plăcile de sticlă a fost preparată prin amestecarea fazei staționare cu un liant organic (5%) dizolvat în etanol.

Soluțiile standard (0,1%) a șase coloranți (tabelul 2) au fost preparate, individual și în amestec, în alcool etilic.

Plăcile cromatografice spotate au fost developate prin tehnica ascendentă cu amestecul ternar benzen-acetonă-apă (25:75:3, v/v/v), într-o cameră N saturată la 20°C, pe o distanță de 10 cm. Timpul de migrare a fost de 10 min pentru plăcile cu silicagel R nemodificat și 20 min pentru cele cu silicagel modificat chimic *n*-decil.

Rezultate și discuții

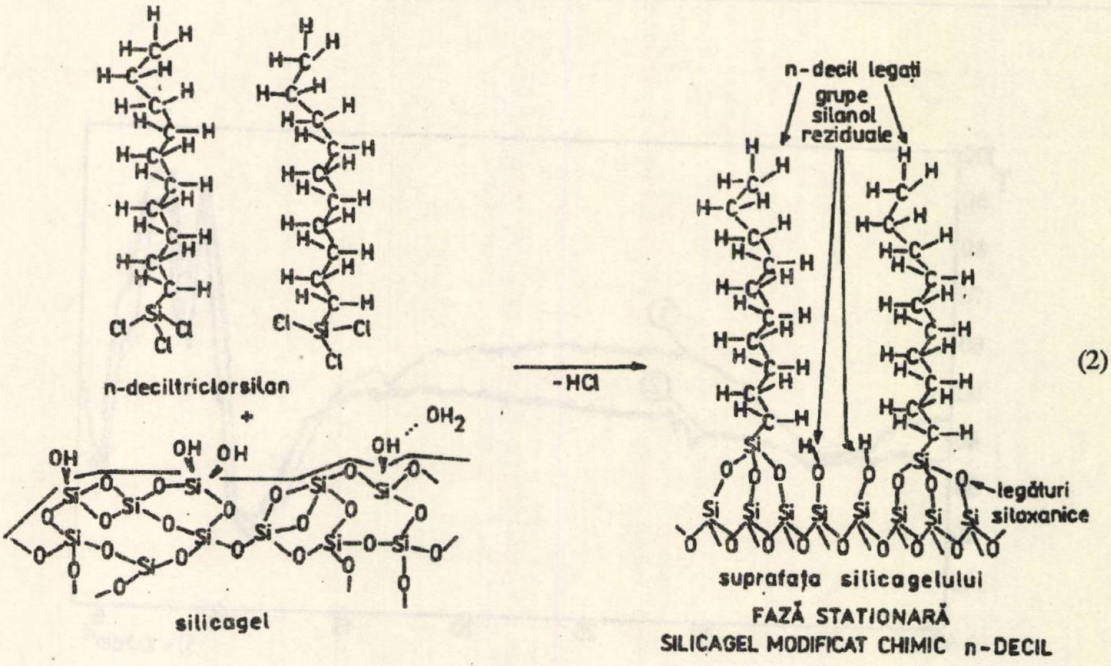
Obținerea fazei staționare silicagel modificat *n*-decil este reprezentată prin ecuațiile reacțiilor (1) și (2):

Sinteza modificatorului:

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH_2 + HSiCl_3 \xrightarrow{Pt^{4+}} CH_3\text{-}(CH_2)_8\text{-}CH_2\text{-}SiCl_3 \quad (1)$$

1-decenă — triclor-silan — n-deciltriclorsilan

Sinteza fazei staționare silicagel R modificat *n*-decil:



(2)

Rezultatele analizei elementare și măsurătorilor de suprafață specifică (metoda BET) sunt date în tabelul 1.

Tabelul 1

GRADUL DE ACOPERIRE A SUPRAFEȚEI SILICAGELULUI *n*-DECIL (PROCENTE CARBON ȘI HIDROGEN - %C, %H; SUPRAFAȚA SPECIFICĂ - S_{BET}; DENSITATEA DE ACOPERIRE - α)

Silicagel	C,%	H,%	S_{BET}, m^2/g	α,μmol/m^2
nemodificat	-	-	278	-
modificat nC_{10}	10,98	2,72	170	3,78

Tabelul 2

VALORILE hRf ALE COLORANȚILOR SEPARAȚI PE PLĂCI CROMATOGRAFICE CU SILICAGEL R ȘI SILICAGEL R n-DECIL.
FAZA MOBILĂ: BENZEN-ACETONĂ-APĂ (25:75:3, v/v/v)

Nr. crt.	Colorant	hRf				Culoarea spotului
		SiO_2		SiO_2-nC_{10}		
		individual	amestec	individual	amestec	
1.	Albastru de bromtimol	56	52	45	44	galben
2.	Verde de metil	10	8	20	19	verde
3.	Roșu de alizarină S	7	3	8	5	portacaliu
4.	Negru de Sudan	89	83	74 87	75 87	negru albastru închis
5.	Sudan III	87	79	84	84	roșu
6.	Rodamina B	52	44	35	36	ciclam

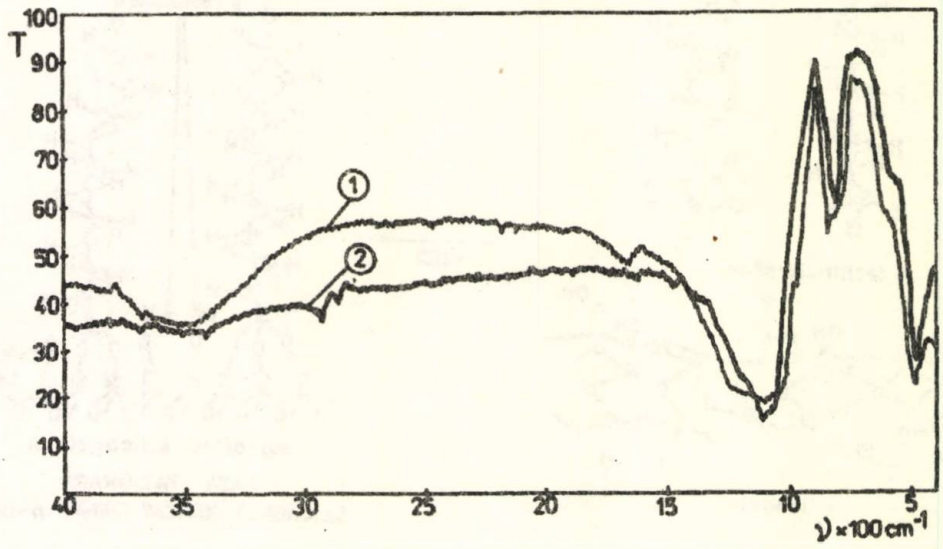


Fig.1. Spectrul IR (pastilă de bromură de potasiu) al silicagelului R:
1) nemodificat; 2) modificat *n*-decil

Datele din tabelul 1 arată transformarea silicagelului dintr-un material cromatografic hidrofil într-unul hidrofob (modificarea conținutului în carbon și hidrogen, scăderea suprafeței specifice a silicagelului). Calculul densității de acoperire s-a făcut conform metodei [16,22].

Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele teoretice.

Spectrele IR ale silicagelului nemodificat și modificat *n*-decil sunt redate în figura 1 și indică modificările superficiale obținute.

Reducerea numărului de grupări silanol și creșterea varietății de legături Si-O sunt reflectate în scăderea intensității benzii ν(OH) în intervalul 3200-3600 cm^{-1} și modificarea formei benzilor ν(Si-O) și ν(Si-O-Si) observate între 800-1300 cm^{-1}. Apariția grupărilor metilenice (-CH_2-) este evidentă din prezența benzii caracteristice vibrației ν(CH) din regiunea 2800-3000 cm^{-1}.

Rezultatele obținute din testarea cromatografică sunt prezentate în tabelul 2.

Din datele tabelului 2 reiese că separările mai bune obținute pe straturile cu fază inversă decât cele pe silicagel R nemodificat se datorează silicagelului modificat, care prezintă alte caracteristici cromatografice. În cazul colorantului negru de Sudan, se observă separarea acestuia în doi componenți în cazul utilizării silicagelului R modificat. Mecanismul de separare, adsorbție sau repartiție, pe plăcile cu diferență de polaritate se observă din schimbarea ordinei de retenție la straturilre modificate chimic.

Concluzii

Datele obținute din aceste studii arată că modificarea suprafeței transformă silicagelul hidrofil într-o nouă fază staționară hidrofobă nepolară, care poate fi utilizată la separarea și identificarea compușilor prin cromatografia pe strat subțire cu faze inverse.

Bibliografie

1. HETEM, M.J.J., DE HAAN, J.W., CLAESSENS, H.A., VAN DE VEN, L.J.M. și CRAMERS, C.A., Anal. Chem., **62**, 1990, p.2288
2. HETEM, M., DE HAAN, J., CLAESSENS, H., MUSSCHE, P.H. și CRAMERS, C., Chromatographia, **29**, 1990, p.473
3. SANDOVAL, J.E. și PESEK, J.J., Anal. Chem., **63**, 1991, p.2634
4. HETEM, M.J.J., DE HAAN, J.W., CLAESSENS, H.A. și CRAMERS, C.A., J.Chromatogr., **540**, 1991, p.53
5. ENGELHARDT, H., LÖW, H. și GÖTZINGER, W., J. Chromatogr., **544**, 1991, p.371
6. STAROVEROV, S.M. și FADEEV, A.YU., J. Chromatogr., **544**, 1991, p.77
7. HANSEN,S.H., HELBOE,P. și THOMSEN,M., J.Chromatogr., **544**, 1991, p.53
8. ALBERT, K. și BAYER, E., J. Chromatogr., **544**, 1991, p.345
9. BREUER, M.R.P., CLAESSENS, H.A. și CRAMERS, C.A., Chromatographia, **38**, 1994, p.137
10. KOWALSKA, T., WITKOWSKA, B. și MROZEK, T., J. Planar Chromatogr. - Mod. TLC, **4**, 1991, p.385
11. KOWALSKA, T. și WITKOWSKA-KITA, B., J.Planar Chromatogr. - Mod. TLC, **4**, 1991, p.446
12. UNGER, K.K. și LORK, K.D., Eur. Chromatogr. News, **2**, 1988, p.14
13. GEISS, F., "Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography)", Huethig, Heidelberg-Basel-New York, 1987, p.226
14. UNGER, K.K., BECKER, N. și ROUMELIOTIS, P., J. Chromatogr., **125**, 1976, p.115
15. KIKLAND, J.J., GLAJCH, J.L. și FARLEE, R.D., Anal. Chem., **61**, 1989, p.2
16. MEIOUET, F., FELIX,G., TAIBI,H., HOMMEL,H. și LEGRAND,A.P., Chromatographia, **31**, 1991, p.335
17. LORK,K.D., UNGER, K.K. și KINDEL, J.N., J. Chromatogr., **352**, 1986, p.199
18. GOLDING, R.D., BARRY, A.J. și BURKE, M.F., J. Chromatogr., **384**, 1987, p.105
19. OHMACHT,R., KELE,M. și MATUS,Z., Chromatographia, **28**, 1989, p.19
20. MATUS, Z. și OHMACHT, R., Chromatographia, **30**, 1990, p. 318
21. PESEK, J.J. și RASHET, W., Chromatographia, **30**, 1990, p. 442
22. COMAN, V., MĂRUȚOIU, C., MARCU, G., și GRECU, R., Rev. Chim., (București), **45**, nr.9, 1994, p.781

Intrat în redacție : 16 XI 1994

LIGIA STOICA
ANCA RĂZVAN

Separarea prin flotaţie a Cu (II) din soluţii diluate cu colector tip amidoamină

C.Z.: 669.3:622.765

The paper studies the Cu (II) separation from aqueous solutions, by dissolved air flotation (DAF), using NaOH as precipitating agent and lauric acid amidoamine as collecting surfactant.

The surfactant properties of some fatty acids was studied in order to assess them as collecting reagents in the flotation separation of Cu (II) and the factors (F): pH, collector: coligand, molar ratio; coligand concentration, by R=f(F) in the Cu (II) - AAL system, in order to establish the optimum conditions for the metal recovery-separation.

Sistemele apoase cu conţinut de ioni metalici se află în atenţia specialiştilor din domeniul protecţiei mediului, deoarece prezenţa acestora ca poluanţi provoacă perturbări în mecanismul biochimic al organismelor vii. Pe de altă parte însă, aceleaşi sisteme apoase cu conţinut de ioni metalici se constituie în surse reale de substanţe utile, prin aplicarea diferitelor procedee de depoluare recuperativă.

Ionii de Cu (II) sunt prezenţi în ape reziduale şi în soluţii apoase industriale în concentraţii ce pot depăşi 1 g/l. Datorită multiplelor utilizări ale cuprului, s-au studiat numeroase tehnici de separare şi recuperare a acestuia din minereuri, ape uzate sau alte surse secundare. Dintre aceste tehnici, flotaţia cu aer dizolvat (DAF) se evidenţiază prin: simplitate, economicitate, adaptabilitate şi o eficienţă a separării, ce asigură atât depoluarea sistemelor apoase cu conţinut de Cu (II), cât şi recuperarea acestuia [1-3].

Flotaţia face parte din grupul de metode de separare cu bule adsorbtive, prin care materialul hidrofob aflat în faza apoasă se concentrează la suprafaţa fazei lichide prin intermediul bulelor de gaz ce reprezintă faza mobilă a sistemului. Accentuarea hidrofobiei speciei care se separă prin flotaţie - coligandul, se realizează prin introducerea în sistem a colectorului.

Colectorul, ca reactiv de flotaţie, este o substanţă heteropolară, puternic superficial activă, care prin gruparea polară interacţionează cu coligandul, conform unui mecanism electrostatic sau coordinativ, iar prin gruparea apolară se fixează la suprafaţa bulelor de gaz. Sistemul particulă-bulă prezintă o hidrofobie accentuată, favorabilă concentrării în spumă, deci separării componentului de interes. Un astfel de sistem ternar ar fi cel de tipul hidroxospecie coligand-colector-bulă.

În separatologia prin precipitare-flotaţie este deosebit de importantă forma de precipitare a coligandului, astfel încât să se asigure o separare maximă a acestuia, la un consum minim de reactivi. Precipitarea coligandului sub formă de hidroxospecie reprezintă cel mai simplu şi mai accesibil sistem, deoarece foloseşte reactivi de precipitare comuni (hidroxizi alcalini). Hidroxospeciile, astfel formate, sunt coloidale, au sarcină electrică prin care pot interacţiona cu colectorul. Literatura [1-4, 8] menţionează existenţa unor procese complexe de hidroliză şi olare, ce au loc în soluţiile apoase ale ionilor metalelor tranziţionale, atunci când reactivul precipitant şi regulator de *p*H este un hidroxid alcalin (de tip NaOH).

Partea experimentală

Reactivii utilizaţi au fost:

- $CuSO_4.5H_2O$ p.a. soluţie "model" preparată prin cântărire; domeniul de concentraţii 3.10^{-2}-3.10^{-4} M Cu (II);

Prof.dr.ing. LIGIA STOICA, ing. ANCA RĂZVAN, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

- NaOH soluţie 2N, reactiv precipitant şi regulator de *p*H;
- H_2SO_4 soluţie 2N, reactiv regulator de *p*H;
- Colectori de flotaţie: amidoamina acidului lauric (AAL), soluţie apoasă 8.10^{-4} M; amidoamina acidului oleic (AAO) soluţie apoasă 8.10^{-4} M; amidoamina acidului stearic soluţie apoasă 3.10^{-4} M;

Instalaţia de laborator pentru flotaţie DAF a fost descrisă într-o lucrare anterioară [7].

- *p*H-metru MV 85, cu electrod de sticlă şi calomel, utilizat pentru reglarea şi controlul *p*H;
- Spectrofotometru de absorbţie atomică, cu lampă de cupru pentru determinarea Cu (II) după flotaţie [14];
- Stalagmometru pentru determinarea tensiunii superficiale [10];
- Aparat Burton pentru determinarea potenţialului electrocinetic, prin metoda macroelectroforezei [11].

Mod de lucru

Flotaţia

Soluţii apoase de $CuSO_4.5H_2O$ cu concentraţie cunoscută se tratează succesiv cu reactiv precipitant şi colector, sub agitare continuă, urmărind menţinerea constantă a *p*H-ului.

Proba astfel condiţionată se introduce în instalaţia de flotaţie. După admisia apei presurizate în celulă şi diluarea probei la raport constant $V_{probă} : V_{apă}$, se urmăreşte evoluţia sistemului în timpul flotaţiei, care corespunde unui transfer cantitativ al sublatului din faza apoasă în spumă. Se determină concentraţia reziduală în ioni de Cu (II).

Spuma concentrată la partea superioară a celulei, conţinând sublatul, se îndepărtează mecanic (racletă de plastic) în vederea recuperării şi valorificării Cu (II), iar efluentul se elimină pe la partea inferioară a celulei. Probele de efluent, astfel prelevate pentru determinarea Cu (II), se tratează cu H_2SO_4 1:1, se evaporă la sec, pentru îndepărtarea substanţelor organice, apoi se prelucrează conform metodei standard [14, 16].

Eficienţa separării (%R) se calculează cu relaţia $R = (1 - \frac{Ct}{Co})\,100$,

unde: *Co* este concentraţia Cu (II) mg/l, în proba iniţială,

Ct = concentraţia Cu (II) mg/l, în proba prelevată la timpul t.

Potenţial electrocinetic (ξ)

Probe de 100 ml soluţie stoc Cu (II) de concentraţie $3{,}15.10^{-2}$ M se tratează cu NaOH 2N, obţinând hidroxospeciile de Cu (II) sau sublat de tip hidroxospecie - colector AAL; se supun macroelectroforezei în aparatul Burton, urmărind deplasarea interfeţei solid-lichid (Δx) după un timp determinat (t=15 min).

Potenţialul electrocinetic (ξ) s-a calculat cu relaţia:

$$\xi = v_c \frac{4\pi 9 \cdot 10^4}{8l}\ , V,$$

unde: v_c reprezintă mobilitatea electroforetică, calculată cu relaţia:

$$v_c = \frac{\Delta_{x/t}}{E/l}\ , m^2.V^{-1}.s^{-1},$$

unde:x este deplasarea interfeţei solid-lichid, cm;

t - durata electroforezei, s;

E - tensiunea, V;

l - distanţa dintre electrozi, cm.

Rezultate şi discuţii

Studiul unor noi reactivi colectori pentru separarea prin flotaţie a Cu (II) impune, într-o primă etapă a cercetării, evaluarea calităţii de agent colector a acestora, amidoaminele acizilor graşi fiind nestudiate din acest punct de vedere. Alegerea colectorului adecvat separării prin flotaţie a Cu (II) are în vedere datele din literatură care menţionează capacitatea speciilor Cu (II) de a forma complecşi cu liganzi N-donori: de tipul aminelor primare [3, 5], sau chiar chelaţi, cu liganzi bidentaţi, având în structură atomi de O şi N (cazul glicinei) [3, 4, 9].

Stumm W. şi colaboratorii [4] menţionează existenţa unui complex al Cu (II) cu trietilentetraamina (trien), cu formula Cu:trien 1:1. Aceste date sugerează posibilitatea folosirii amidoaminelor acizilor graşi ($C \geq 12$) ca reactivi colectori pentru flotaţia hidroxospeciilor Cu (II). Speciile de tip amidoamină sintetizate din trietilentetraamină, $H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2$ şi un acid gras (C_{12}, C_{14}, C_{16}), prin grupările funcţionale amino- şi amido- ar putea interacţiona cu Cu (II), datorită structurii lor care evidenţiază prezenţa unor potenţiale poziţii de coordinare la N şi O.

Activitatea superficială a unei specii, care probează şi calităţi de colector, se manifestă doar pe un interval limitat de concentraţii, aşa-numitul "domeniu activ", căruia îi corespunde descreşterea continuă a tensiunii superficiale (σ), cu creşterea concentraţiei agentului tensioactiv (alura descendentă a izotermei $\sigma = f(C)_T$).

S-au studiat trei amidoamine:

- amidoamina acidului lauric (AAL);
- amidoamina acidului oleic (AAO);
- amidoamina acidului stearic (AAS);

pentru care s-au trasat izotermele de tensiune superficială, aplicând metoda stalagmometrică pe domeniul de concentraţii 8.10^{-6}-8.10^{-4} M (AAL, AAO) şi 3.10^{-6}-3.10^{-4} M (AAS), impus de solubilitatea limitată (în apă) a acestor amidoamine.

Rezultatele experimentale prezentate în figura 1 relevă comportamente diferite ale amidoaminelor studiate. Izoterma $\sigma = f(C)_T$ are o alură continuu descendentă numai în cazul AAL, fapt ce a dus la alegerea acesteia ca reactiv colector.

pH optim de flotaţie

*p*H-ul este un factor de importanţă majoră în procesul de flotaţie, influenţând natura şi sarcina speciilor coloidale. De aceea, acest parametru trebuie urmărit riguros.

Datele din literatură [1-3, 12] privind separarea prin precipitare-flotaţie a ionilor metalici arată că maximul flotabilităţii este atins în general la valori de *p*H corespunzătoare precipitării complete a hidroxospeciei. Informaţii preliminare despre domeniul de *p*H optim de flotaţie sunt obţinute din valorile potenţialului electrocinetic ξ. Valorile minime ale potenţialului electrocinetic corespund domeniului de *p*H în care scăderea sarcinii electrice a coloidului este maximă, ceea ce favorizează procesul de flotaţie.

S-a determinat ξ pe intervalul de valori ale *p*H$\in$(7-11) pentru sistemele:

- hidroxospecie Cu (II) - apă;
- hidroxospecie Cu (II) - colector - apă; raport molar $C_{AAL} : C_{Cu\,(II)} = 1.10^{-3}$;
- hidroxospecie Cu (II) - colector - apă; raport molar $C_{AAL} : C_{Cu\,(II)} = 1.10^{-2}$.

Rezultatele experimentale privind valorile mobilităţii electroforetice şi ale potenţialului electrocinetic sunt prezentate în tabelul 1. Alura funcţiei $\xi = f(pH)$ pentru fiecare sistem studiat este evidenţiată în figura 2.

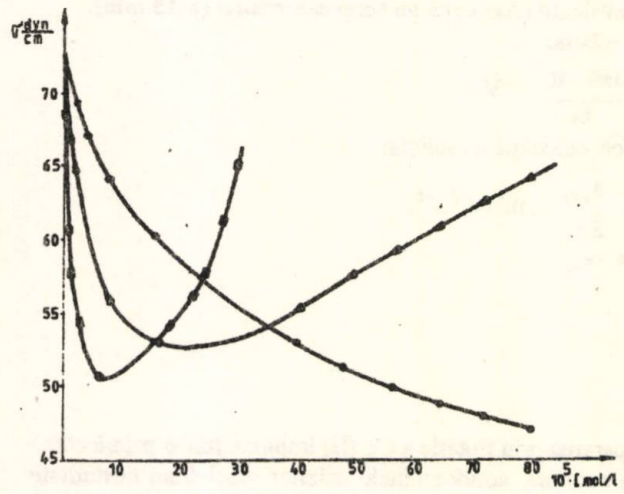


Fig. 1. Izoterma tensiunii superficiale $\sigma = f(c)$ pentru sistemul

AAL -apa ●
AAO -apa ▲
AAS -apa ■

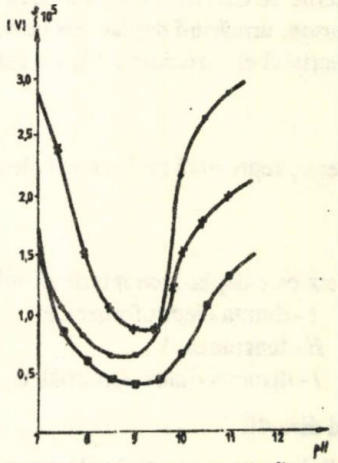


Fig. 2. Potenţialul electrocinetic ξ la diferite valori ale *p*H, pentru sistemele:
hidroxospecie Cu (II)-apă (●)
hidroxospecie Cu (II)-colector-apă;
$C_{colector} : C_{Cu\,(II)} = 1.10^{-3}$ (✱)
hidroxospecie Cu (II)-colector-apă;
$C_{colector} : C_{Cu\,(II)} = 1.10^{-2}$ (■)

Se remarcă o diminuare a valorii ξ pe intervalul de *p*H$\in$(9-10), ceea ce sugerează un probabil "*p*H optim de flotaţie" în acest domeniu.

Pentru determinarea valorii *p*H optim, s-au efectuat experimentări de flotaţie pe sistemul "model" ales, domeniu de *p*H: (7-10). Probe cu volum determinat (0,300 l) şi concentraţii constante de Cu (II) (200 mg/l) s-au tratat sub agitare (τ=2 min) cu reactiv precipitant, pentru formarea hidroxospeciilor şi apoi cu reactiv colector.

Tabelul 1

Nr.crt.	*p*H	Hidroxospecii Cu (II)			Hidroxospecie Cu (II)-AAL $C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}=1.10^{-3}$			Hidroxospecie Cu (II)-AAL $C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}=1.10^{-2}$		
		ΔX, cm	$v.10^9$, $m^2/V.s$	$\xi.10^5$, V	ΔX, cm	$v.10^9$, $m^2/V.s$	$\xi.10^5$, V	ΔX, cm	$v.10^9$, $m^2/V.s$	$\xi.10^5$, V
1	7	0,35	1,10	1,53	0,70	2,20	3,07	0,40	1,25	1,75
2	7,5	0,25	0,78	1,09	0,55	1,73	2,41	0,20	0,62	0,87
3	8	0,20	0,62	0,87	0,35	1,10	1,53	0,15	0,47	0,65
4	8,5	0,15	0,47	0,65	0,25	0,78	1,09	0,10	0,31	0,43
5	9	0,15	0,47	0,65	0,20	0,62	0,87	0,10	0,31	0,43
6	9,5	0,20	0,62	0,87	0,20	0,62	0,87	0,10	0,31	0,43
7	10	0,50	1,57	2,19	0,35	1,10	1,53	0,20	0,62	0,87
8	10,5	0,60	1,88	2,63	0,40	1,25	1,75	0,25	0,78	1,09
9	11	0,65	2,04	2,85	0,45	1,41	1,97	0,30	0,94	1,31

Tabelul 2

STABILIREA pH OPTIM DE FLOTAȚIE ÎN SISTEMUL HIDROXOSPECIE Cu (II)-AAL-APĂ:
Co=200 mg/l Cu (II); V_{AAL}=1,2 ml; $C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}=1.10^{-3}$; V_{pr}=0,300 l; $V_{pr}:V_{apă}$=3:1; $p=4x10^5 N/m^2$; τ_{fl}=3 min

Nr. pr.	*p*H	Ct Cu (II)	%, *R*
1	7	90,0	40,00
2	7,3	47,5	68,33
3	7,5	40,8	72,80
4	8	14,6	90,26
5	8,5	9,3	93,80
6	9	3,4	98,30
7	9,5	1,11	99,44
8	10	2,1	98,95

Tabelul 3

RANDAMENTE DE SEPARARE PENTRU FLOTAȚIA CU AER DIZOLVAT, LA DIFERITE RAPOARTE $C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}$ ȘI *p*H CONSTANT
Co=200 mg/l Cu (II); V_{pr}=0,300 l; *p*H=9,5; $V_{pr}:V_{apă}$=3:1; $p=4x10^5 N/m^2$; τ_{fl}=3 min

Nr. pr.	$C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}$	AAL		*Ct* Cu (II), mg/l	*R*, %
		ml/V_{pr}	10^6 mol/l		
1	5.10^{-4}	0,6	1,59	16,40	89,06
2	$6,7.10^{-4}$	0,8	2,13	15,55	89,63
3	$8,4.10^{-4}$	1,0	2,66	12,70	91,53
4	1.10^{-3}	1,2	3,19	1,11	99,44
5	$1,2.10^{-3}$	1,4	3,73	1	99,50
6	1.10^{-2}	12	32,00	0,3	99,85
7	$1,2.10^{-2}$	14	37,30	0,3	99,80

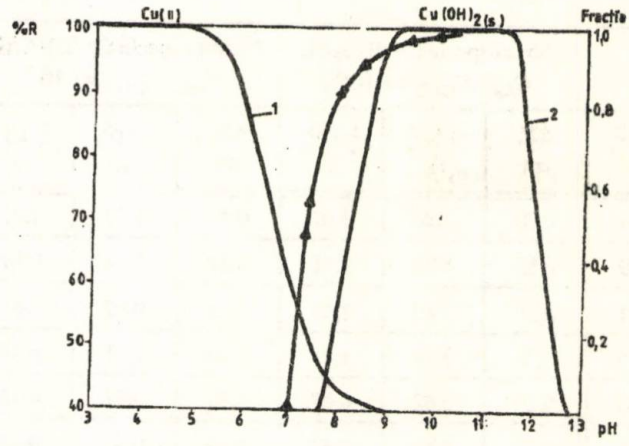


Fig. 3. R - f(pH) (▲), comparativ cu forma de existență a Cu (II) pe domeniul de pH [3-13], preluată din [15]

Apa utilizată pentru diluția probei a fost presurizată în prealabil (p=4x10^5 N/m^2). După flotație (τ flotație = 3 min) la raport $V_{probă}$:$V_{apă}$ = 3:1 sublatul se concentrează în spumă, iar din efluent se prelevează probe pentru determinarea concentrației reziduale de Cu (II). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Din examinarea datelor experimentale se constată o bună comportare a sistemului, cu obținerea unor randamente de separare $\%R \approx 99\%$ la pH≥9,5, valoare anticipată de altfel, prin interpretarea funcției ξ=f(pH).

pH-ul optim de flotație = 9,5 este caracteristic colectorilor cu azot aminic (amine primare cu C≥12), la care donicitatea azotului aminic din forma moleculară a colectorului este maximă [5, 6, 11].

Regăsirea aceleiași valori de pH și pentru AAL pledează pentru o prioritate a funcției amino- din colector în raport cu cea amido.

Tabelul 4

RANDAMENTUL DE SEPARARE LA DIFERITE CONCENTRAȚII ALE Cu (II) ÎN SISTEMUL HIDROXOSPECIE Cu (II) - AAL

V_{pr} =0,300 l; pH=9,5; V_{pr}:$V_{apă}$=3:1; p=4x10^{5}N/m^2; τ_{fl}=3 min

Nr. pr.	Co Cu (II), mg/l	C_{AAL}:$C_{Cu\ (II)}$=1.10^{-3}			C_{AAL}:$C_{Cu\ (II)}$=1.10^{-2}		
		AAL, 10^6.mol/l	Ct Cu (II), mg/l	%, R	AAL, 10^5.mol/l	Ct Cu (II), mg/l	%, R
1	20	0,63	1,85	90,75	0,63	1,30	93,50
2	50	0,79	1,93	96,14	0,79	1,15	97,70
3	100	1,59	1,39	98,61	1,59	0,95	99,05
4	200	3,19	1,11	99,44	3,19	0,30	99,85
5	500	7,98	1,67	99,66	7,98	0,55	99,89
6	1000	15,97	1,55	99,84	15,97	0,80	99,92
7	2000	32,00	1,39	99,93	32,00	1,0	99,95

Așa cum rezultă din figura 3, pH-ul optim de flotație aparține domeniului de existență la fracție molară = 1 a $Cu(OH)_2$, ceea ce confirmă datele din literatură privind suprapunerea domeniului de precipitare completă a hidroxospeciilor, cu domeniul de pH optim de flotație.

Concentrația colectorului

În comparație cu alte variante de flotație, în care colectorul se combină cu ionii metalici în raport cel puțin stoichiometric, flotația precipitatelor necesită cantități mici de colector, astfel încât raportul colector: coligand este constant substoichiometric.

Formarea unor specii polinucleare, de exemplu:

$$n Cu^{2+} + (n\text{-}1)\ H_2O \longrightarrow {}^{+}Cu(OCu)_{n-2}\ OCu^{+} + 2(n\text{-}1)H^{+}$$

explică posibilitatea separării unor cantități mari de ioni Cu (II) cu cantități mici de colector [13].

Astfel, aplicând metodologia de lucru descrisă anterior s-a efectuat separarea Cu (II) prin flotație, folosind concentrații diferite de agent colector. Influența raportului C_{AAL}:$C_{Cu\ (II)}$ asupra randamentului de separare este prezentată în tabelul 3.

Din examinarea rezultatelor prezentate în tabelul 3 rezultă că variația concentrației colectorului exprimată prin raportul C_{AAL}:$C_{Cu\ (II)}$, de la 10^{-4} la 10^{-3} determină o creștere a eficienței separării de la R=89% la R=99% ($\Delta R\%$=10%), cu concentrații reziduale ale Cu (II) ≥ 1 mg/l, în timp ce pe intervalul

10^{-3}-10^{-2} se înregistrează o creştere a eficienţei separării şi a gradului de concentrare în spumă de la R=99,5% la R=99,80% ($\Delta R\%<1\%$), cu concentraţii reziduale ale Cu (II) < 1mg/l.

Un raport molar $C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}=1.10^{-2}$ se recomandă pentru sisteme apoase în care concomitent cu separarea Cu (II) se asigură şi depoluarea (reducerea concentraţiei Cu (II) sub 1 mg/l). Pe de altă parte, un exces de colector se constituie într-un potenţial poluant al fazei apoase, fapt ce impune necesitatea stabilirii unui raport judicios colector:coligand.

Concentraţia coligandului

S-a studiat domeniul de concentraţii ale ionilor Cu (II) pentru care se aplică cu eficienţă maximă condiţiile de *p*H şi raport $C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}$ stabilite anterior, folosind soluţii sintetice de Cu (II) cu concentraţii de 20-2000 mg/l, în seturi de probe distincte pentru fiecare concentraţie.

Rezultatele experimentale prezentate în tabelul 4 ilustrează posibilitatea folosirii amidoaminei acidului lauric ca agent colector pentru separarea recuperativă a Cu (II) ($C_{AAL}:C_{Cu\ (II)} = 1.10^{-3}$) şi depoluarea sistemelor apoase cu conţinut de Cu (II) ($C_{AAL}:C_{Cu\ (II)} = 1{,}10^{-2}$), aplicând flotaţia cu aer dizolvat. În cazul soluţiilor diluate ($C_{Cu\ (II)}$ < 100 mg/l) se impune reconsiderarea unor noi factori de influenţă ca: raport $C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}$, raport de diluţie ş.a. în scopul îmbunătăţirii randamentelor de separare.

Prelucrarea recuperativă a spumei

Spuma obţinută la flotaţie se centrifughează şi apoi se usucă la t =105°C. După deshidratare, se solubilizează în H_2SO_4 1:1 (5 cm^3 acid pentru 1 g spumă), se încălzeşte pentru distrugerea substanţelor organice şi se diluează cu un volum minim de apă, obţinând o soluţie concentrată de $CuSO_4$. În vederea stabilirii gradului de concentrare s-a utilizat o celulă de flotaţie de capacitate 1200 cm^3, având diametrul interior de 6 cm. Spuma colectată de la cinci probe flotate în condiţii optime (V_{pr}=0,300 l, Co=500 mg/l Cu (II), $C_{AAL}:C_{Cu\ (II)}=1.10^{-3}$) are un volum de 60-70 cm^3, ceea ce corespunde unui grad de concentrare de ≈23, concentraţia Cu (II)=38,46 g/l spumă.

Spuma colectată în creuzete de cuarţ se usucă şi apoi se calcinează la t= 850°C pentru obţinerea CuO.

Concluzii

Cercetările efectuate evidenţiază posibilitatea separării Cu (II) din soluţii apoase (20-2000 mg/l) prin flotaţie cu aer dizolvat, cu colector tip amidoamină. Din studiul efectuat rezultă că separarea prin această variantă a flotaţiei se caracterizează prin:

- rapiditate (τ flotaţie = 3 min);
- regim simplu de reactivi;
- randamente de separare bune (R>98%);
- consum redus de colector (de ordinul 1.10^{-6} mol/l pr.)

Aceste date susţin utilitatea aplicării flotaţiei, în experimentele de laborator, dar şi pe sisteme reale, în vederea depoluării sistemelor apoase, cu recuperarea Cu (II).

Bibliografie

1. LEMLICH, R., Adsorptive Bubble Separation Technique, Academic Press, London, 1972
2. SEBBA, F., Ion Flotation, Elseveyer, New York, 1962
3. STOICA, L., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Iaşi, 1978
4. STUMM, W. şi MORGAN, J., Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasing Chemical Equilibria in Natural Waters, 1981
5. STOICA, L. şi MAGYAR, L., Rev. Chim., Bucureşti, **39**, nr. 11, 1988
6. STOICA, L. şi MAGYAR, L., Rev. Chim., Bucureşti, **40**, nr. 11, 1989, p. 867
7. STOICA, L. şi colaboratorii, Rev. Chim., Bucureşti, **33**, nr. 10, 1982, p. 930
8. PATTERSON, J., Wastewater Treatment Technology, Ann. Arbor Science Publishers, Inc., 1975
9. MARCU, G., Chimia modernă a elementelor metalice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1993
10. LANDAUER, O. şi colaboratorii, Îndrumar de lucrări practice pentru chimie-fizică, Tipo, UPB, 1985
11. MÎNDRU, I. şi CECĂREANU, D.M., Chimia coloizilor şi suprafeţelor. Metode experimentale, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976
12. ILIE, P., Reactivi de flotaţie, Ed. Tehnică, 1982
13. KOICHI, KOBOYASHI, Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, nr. 4, 1975, p. 1180
14. JEFFERY, P.G., Metode chimice de analiză a rocilor, Ed. Tehnică, 1983
15. BAES, C.F. şi MESMER, R.E., The Hydrolysis of Cations, Wiley, New York, 1976
16. CHARLOT, C., Dosages Absortiometriques des elements mineraux et. Dic., Paris, VIe, 1966

Intrat în redacţie: 4 IV 1995

DUMITRA LUCAN
NISTOR PERESCU
ION VOICU

Coloană pulsată pentru extracţia U (VI)

C.Z.: 66.061.3:546.791

As the nuclear energetics, as well as the other modern technologies, underwent an accelerated development, the utilization of some materials having special, high purity, chemical, mechanical physical and nuclear properties has also grown continually.

One of these, used in getting the nuclear fuel, after reaching a certain purity degree, is uranium.

The paper presents the results of experiments for an uranium purification process, using the laboratory model pulsating column as well as aqueous solution, uranyl nitrate ($UO_2(NO_3)_2$) and, as organic solution, tri n-butylphosphate (TBP)-dilutant (kerosene) mixture.

Înainte ca uraniul natural să poată fi introdus, direct sau după operaţii de îmbogăţire izotopică, la fabricarea combustibilului nuclear este necesară reducerea cât mai avansată a concentraţiilor unor impurităţi cu secţiuni mari de captură pentru neutroni. Prezenţa unor elemente ca B, Cd şi majoritatea pământurilor rare (în special Gd, Sm, Eu, Dy), care au secţiuni eficace de absorbţie a neutronilor termici de ordinul 10^3-10^4 bari, înrăutăţeşte economia de neutroni şi arderea uraniului în reactoare; de aceea, conţinutul acestora trebuie să fie foarte redus. Şi pentru alte elemente cum sunt, de exemplu, Cl, Mo etc., se impun limite foarte mici, adică de ordinul ppm sau zecimi de ppm.

Pentru obţinerea acestei purităţi nucleare, concentratele de uraniu se prelucrează cu ajutorul unor operaţii suplimentare de purificare bazate pe tehnica extracţiei cu solvenţi.

Dintre agenţii de extracţie folosiţi, tri-*n*-butilfosfatul s-a impus datorită proprietăţilor sale deosebite printre care se menţionează: capacitate mare de extracţie şi selectivitate pentru uraniu în raport cu alte elemente (din soluţii apoase de acid azotic -HNO_3-); stabilitate ridicată faţă de HNO_3 până la concentraţii de peste 14 M, ceea ce permite folosirea acidului ca agent de salifiere; solubilitate redusă în soluţii apoase, astfel că pierderile de extractant sunt mici; posibilitatea îmbunătăţirii proprietăţilor fizice ca densitatea, viscozitatea şi tensiunea superficială prin diluţie într-un diluant (kerosen, dodecan); presiune de vapori şi inflamabilitate reduse.

La realizarea operaţiilor de transfer de masă echipamentele se aleg astfel încât să asigure atât apropierea de echilibru a fazelor în contact, în scopul creşterii purităţii produşilor, cât şi mărimea forţei motoare - vizând mărirea productivităţii instalaţiei. Armonizarea acestor tendinţe contradictorii se obţine luând în considerare aspectele constructive (geometrice), dinamice (viteza şi sensul de circulaţie, structura curgerii), de operare (modul de contactare, raportul între debite), toate acestea completate cu restricţii de natură tehnologică şi economică.

Necesităţile practice ale proceselor de extracţie au dus la conceperea şi realizarea unei game largi de echipamente.

Dintre numeroasele tipuri de astfel de echipamente folosite la procesele de extracţie, coloana

Ing. DUMITRA LUCAN, ing. NISTOR PERESCU şi ing. ION VOICU, Institutul de Cercetări Nucleare Piteşti

pulsată cu talere perforate, fără deversoare, posedă următoarele avantaje: realizează o dispersie bună, asigură un număr mare de unități de transfer într-un spațiu relativ restrâns, ocupă spațiu redus pe orizontală, are soluții constructive simple, nu are părți în mișcare, operarea și întreținerea sunt ușoare, are cost rezonabil.

Obiectul acestei lucrări îl constituie o coloană pulsată cu talere perforate, care a fost realizată, practic, și cu ajutorul căreia s-au făcut experimentări de extracție și reextracție a U(VI) sub formă de $UO_2(NO_3)_2$, folosind sistemul

$$(UO_2(NO_3)_2)\text{-}(HNO_3)\text{-}(30\%\ TBP\text{-}70\%\ kerosen).$$

Partea experimentală

Reactivi. Aparatură

Au fost utilizați următorii reactivi chimici: $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, p.a., Merck, HNO_3 67% p.a., Reactivul București Na_2CO_3, p.a., Reactivul București, TBP, pentru sinteză, Fluka, Elveția, kerosen, pentru sinteză, Fluka, Elveția.

Determinarea conținutului de U(VI) și HNO_3 s-a făcut potențiometric, folosindu-se o combină METHROM compusă dintr-un *p*H-metru, un impulsionat E-473 și un dozimat E-415.

Pentru experimentarea proceselor de extracție și reextracție s-a folosit o coloană pulsată cu talere perforate. Alimentarea fluidelor s-a efectuat cu pompe dozatoare cu piston.

Modul de lucru

Extracția U(VI)

La realizarea acestei operații s-a folosit o soluție apoasă inițială cu 292 g U(VI)/l și 2,3M HNO_3. Până la intrarea în regim continuu de funcționare în coloană au fost alimentate, în contracurent, soluții de HNO_3 2,3M (fără uraniu) și 30% TBP - 70% kerosen. Prelucrarea soluțiilor de $UO_2(NO_3)_2$, pentru o concentrație constantă de TBP (1M), necesită un raport de faze, organic/apos, de până la 4/1, deoarece concentrația maximă de U, ce se poate atinge în faza organică, este de 0,5M (corespunzătoare stoichiometriei U(VI):TBP=0,5M:1M).

S-a lucrat cu un debit al fazei apoase de 0,5 l/h, raportul debitelor organic/apos 3/1, amplitudinea pulsului 2 cm, frecvența pulsului 90 cicli/min.

S-a impus condiția ca în rafinat concentrația U(VI) să nu fie mai mare de 1 g/l, ceea ce corespunde unui randament al extracției egal cu 96,7%.

Numărul de unități teoretice de transfer necesar extracției în condițiile specificate în lucrare este egal cu 3.

Modul în care a decurs procesul de extracție a fost controlat prin luarea periodică de probe, așa cum se observă din tabelele 1 și 2, în care este prezentată variația în timp a concentrației U(VI) în fază organică și în fază apoasă.

Concentrația finală medie a uraniului în extract a fost 74,4 g U(VI)/l.

Reextracția

Un alt test de verificare a funcționalității coloanei pentru operații de separare prin extracție cu solvenți s-a făcut având drept soluție inițială faza organică încărcată, obținută la operația de extracție, fiind necesară reducerea elementului uraniu în faza apoasă.

Operația de reextracție (având în vedere ca aceasta să nu ducă la o diluție foarte mare a uraniului) se realizează mai dificil în raport cu extracția, datorită, în principal, valorilor relativ mari ale coeficienților de distribuție a U(VI) între 30% TBP-70% kerosen și soluții foarte slab acide de HNO_3 (0,01-0,02M), fapt relevat de numărul mare de unități de transfer necesare pentru realizarea acesteia [3, 4].

Astfel, de exemplu, pentru a efectua reextracția la un raport al debitelor de 1/1, numărul de unități de transfer necesare este mai mare decât la operația de extracție, el depinzând, bineînțeles și de randamentul de recuperare impus.

Totuși, cu un număr de cel puțin patru unități de transfer este posibilă operația de reextracție a U(VI) din faza organică în faza apoasă pentru un raport al debitelor organic/apos=1/3,3.

Faza organică rezultată la extracție, având concentrația 74,4 g U(VI)/l, a fost contactată în contracurent, în coloană, cu faza apoasă (HNO_3 0,01M). Debitul fazei organice a fost 0,6 l/h, iar cel al fazei apoase 2 l/h.

Și în cazul reextracției a fost urmărită evoluția procesului în timp prin luarea periodică de probe. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 3 și 4. Concentrația finală medie a U(VI) în faza organică a fost de 2,2 g/l.

Tabelul 1
CONCENTRAȚIA U(VI) ÎN FAZA ORGANICĂ LA OPERAȚIA DE EXTRACȚIE

Faza organică			
Nr. probă	Timpul, min	Concentrație, U(VI) g/l	Concentrație, HNO_3 mol/l
1	120	0,38	-
2	150	4,00	-
3	180	70,3	-
4	210	75,4	-
5	240	80,8	-
6	300	81,0	-
7	330	92,4	-
8	340	35,4	-
9	conc. medie	74,4	0,26

Tabelul 2
CONCENTRAȚIA U(VI) ÎN FAZA APOASĂ LA OPERAȚIA DE EXTRACȚIE

Faza apoasă			
Nr. probă	Timpul, min	Concentrație, U(VI) g/l	Concentrație, HNO_3 mol/l
1	120	0,21	
2	240	0,44	
3	300	0,63	
4	330	0,61	
5	340	0,38	
6	conc. medie	0,39	2,07

Descrierea coloanei

Coloana pulsată cu talere perforate propriu-zisă este compusă din următoarele componente: partea activă a coloanei, vas de separare a fazei ușoare, vas de separare a fazei grele și structura internă (tijă, talere, distanțieri).

Partea activă a coloanei și cele două vase de separare sunt din sticlă și sunt asamblate prin racorduri sferice. Structura internă a coloanei are o geometrie standard, care constă în următoarele caracteristici: distanța între talere este de 5 cm, diametrul unui orificiu 2 mm, aria liberă a unui taler 23%.

Alimentarea fazei grele se face în partea superioară a părții active a coloanei, iar alimentarea fazei ușoare se face în partea inferioară a părții active a coloanei.

Amestecarea celor două faze (organică și apoasă), care curg în contracurent în interiorul coloanei, se realizează prin aplicarea mișcării pulsate asupra întregii cantități de fluid aflată în coloană.

Cele două faze sunt amestecate, are loc transferul U(VI) dintr-o fază în alta și apoi acestea se separă și părăsesc coloana astfel: faza grea pe la partea inferioară a coloanei și faza ușoară la partea superioară a acesteia.

Pentru a fi funcțională, coloana este prevăzută cu:

R1 - rezervor pentru alimentarea fazei grele;
R2 - rezervor pentru alimentarea fazei ușoare;
R3 - rezervor pentru evacuarea fazei grele;
R4 - rezervor pentru evacuarea fazei ușoare;
P1 - pompă pentru alimentarea fazei grele;
P2 - pompă pentru alimentarea fazei ușoare;
GP - generatorul de pulsuri;
VP - vas de preaplin.

Legăturile dintre coloană și pompe, rezervoare, generator de pulsuri, vas de preaplin și dintre pompe și rezervoare s-au asigurat cu furtune din polietilenă. Coloana este prevăzută cu trei racorduri pentru luarea probelor, amplasate echidistant pe înălțimea părții active. Ea are un racord care asigură legătura cu atmosfera și racorduri pentru alimentarea și evacuarea celor două faze. Schița coloanei este prezentată în figura 1.

Rezultate și discuții

În urma analizei datelor experimentale obținute la procesul de extracție se observă că acesta a decurs în condiții bune, pierderile de rafinat fiind mai mici decât a fost impus inițial. Concentrația finală în rafinat a fost de 0,39 g U(VI)/l. Cu ajutorul datelor existente, s-a calculat numărul de unități de transfer care a fost asigurat de coloana pulsată și s-a obținut un număr de patru unități.

Procesul de reextracție a decurs mai greu întrucât transferul uraniului din faza organică în faza apoasă are loc cu o viteză mai mică decât transferul direct din faza apoasă în cea organică, iar eficacitatea este mai mică. Concentrația finală în faza organică a fost de ~2 g U/l, iar numărul unităților de transfer egal cu 3.

Cu toate că TBP și kerosenul utilizați în rafinarea nucleară a uraniului se caracterizează prin stabilitate chimică în raport cu alți agenți de extracție totuși, după un număr de reciclări în proces, atât extractantul, cât și diluantul suferă anumite transformări chimice. Din acest motiv, faza organică se supune unor operații suplimentare de regenerare care constau într-o secvență de spălări alcaline-acide (cu Na_2CO_3 0,25-1M și HNO_3 0,01-0,5M) pentru a restabili într-o cât mai mare măsură compoziția și proprietățile inițiale ale solventului și a mări timpul de utilizare optimă a unui inventar dat de solvent.

În experimentele descrise în textul acestei lucrări, faza organică folosită a fost proaspătă, acest lucru făcând posibilă realizarea cu bune rezultate a procesului de extracție.

Tabelul 3

CONCENTRAȚIA U(VI) ÎN FAZA APOASĂ LA OPERAȚIA DE REEXTRACȚIE

Faza organică			
Nr. probă	Timpul, min	Concentrație, U(VI) g/l	Concentrație, HNO_3 mol/l
1	30	8,9	-
2	90	12,9	-
3	150	20,1	-
4	160	28,7	-
5	210	22,5	-
6	270	21,4	-
7	300	22,9	-
8	330	23,5	-
9	360	23,7	-
10	380	23,9	-
11	390	24,9	-
12	conc. medie	21,5	0,1

Tabelul 4

CONCENTRAȚIA U(VI) ÎN FAZA ORGANICĂ LA OPERAȚIA DE REEXTRACȚIE

Faza apoasă			
Nr. probă	Timpul, min	Concentrație, U(VI) g/l	Concentrație, HNO_3 mol/l
1	150	1,2	
2	210	2,3	
3	270	1,8	
4	300	1,7	
5	360	1,4	
6	380	2,2	
7	conc. medie	2,00	0,00

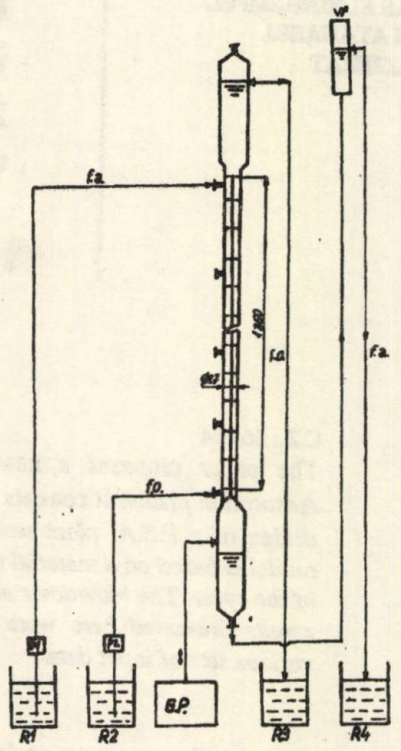


Fig. 1. Coloană pulsată cu talere perforate
R1 - rezervor alimentare fază apoasă; R2 - rezervor alimentare fază organică; R3 - rezervor evacuare fază organică; R4 - rezervor evacuare fază apoasă; P1 - pompa alimentare fază apoasă; P2 - pompa alimentare fază organică; G.P. - generator de pulsuri; V.P. - vas de preaplin

Concluzii

S-a demonstrat, la scară de laborator, posibilitatea purificării U(VI), prin operații de extracție cu solvenți, folosind o coloană pulsată cu talere perforate.

Atât la operația de extracție, cât și la cea de reextracție, amplitudinea pulsului a fost egală cu 2 cm, iar frecvența acestuia 90 cicli/min, valori recomandate de literatura de specialitate ca fiind optime.

Prin alegerea acestor parametri de operare și stabilirea debitului total al celor două faze s-a impus funcționarea coloanei în regimul de operare "tip emulsie", care asigură o eficiență crescută a transferului de masă în comparație cu regimul de operare tip "amestecător-decantor".

Faza apoasă a fost fază continuă atât în operația de extracție, cât și la cea de reextracție, iar faza organică a fost fază dispersă, observându-se o dispersie uniformă a acesteia pe întreaga înălțime a părții active a coloanei.

Înălțimea unității de transfer a fost egală cu 34 cm în cazul extracției și 45 cm în cazul reextracției.

Rezultatele experimentale obținute la operațiile de extracție și reextracție, folosind coloana pulsată model de laborator, duc la concluzia că folosind acest tip de echipament se poate atinge gradul de puritate impus pentru utilizarea uraniului la fabricarea combustibililor nucleari.

Bibliografie

1. PRATT, H.R.C., The Design of Liquid-Liquid Contactors: Past, Present and Future, ISEC '83
2. BERGER, R., Choice of extraction equipment in chemical processes, BASF-AG, Ludwigshafen, FRG, ISEC '86
3. PERESCU, N., Chimia extracției cu solvenți și aplicații, Ed. Academiei, București, 1985
4. MISEK, T., BERGER, R. și SCHRÖTER, J., Standard Test Systems for Liquid-Extraction, The Institution of Chemical Engineers, 1985

Intrat în redacție : 25 III 1992

THOMAS KLEINHEMPEL
FLORIN ATANASIU
LIVIU LITERAT

Dimensionarea tehnologică a instalaţiilor P.S.A.

I. Model de echilibru pentru dimensionarea coloanelor

C.Z.: 66.074

The paper proposes a new manner of modelling the Pressure Swing Adsorption plants. It consists in a local equilibrium model which enables the design of a P.S.A. plant working under the standard operation cycle. The model is based on a material balance over the entire column, during each step of the cycle. The blowdown and the purge are considered as a single step. The results presented here were obtained from successive runs, starting from various sets of input data.

Printre tehnologiile neconvenţionale de separare a gazelor se numără şi adsorbţia prin presiune oscilantă (Pressure Swing Adsorption, P.S.A.). Apărută ca o curiozitate de laborator, în urma studiilor efectuate de Skarstrom (1960) [1] şi De Montgareuil şi Domine (1964) [2], acest proces a cunoscut o largă aplicare industrială, începând în special din anii '70.

Adsorbţia prin presiune oscilantă este un proces de adsorbţie selectivă la o presiune înaltă, urmată de regenerarea adsorbantului prin reducerea presiunii parţiale a adsorbanţilor la nivelul suprafeţei adsorbante.

Primele modele matematice prezentate în literatura de specialitate cu privire la procesul P.S.A. sunt aşa-numitele *modele de echilibru local*, care consideră un transfer masic instantaneu din faza gazoasă în faza solidă.

În această direcţie se remarcă lucrările lui Pigford (1969) [3], Shendalman şi Mitchell (1972) [4], Weaver şi Hamrin (1974) [5], Chan, Hill şi Wong (1981) [6], Flores-Fernandez şi Kenney (1983) [7], Rousar şi Ditl (1988) [8].

Aceste modele sunt constituite din bilanţuri molare diferenţiale, realizate pe un element infinitezimal din înălţimea coloanei, cu excepţia modelului propus de Weaver şi Hamrin, care efectuează un bilanţ molar pe întreaga coloană.

Toate aceste modele abordează cazul izoterm al adsorbţiei, iar sistemele de ecuaţii diferenţiale se rezolvă prin metoda caracteristicilor. Indicaţiile bibliografice sunt puse în ordinea crescătoare a complexităţii modelelor matematice, pornind de la adsorbţia unui singur component diluat dintr-un gaz purtător inert, până la adsorbţia binară a doi componenţi aflaţi în concentraţii neneglijabile, când se ţine cont şi de dispersia axială a gazului.

O îmbunătăţire adusă modelului prezentat este realizată de *modelul forţei motrice lineare*. Sistemul de ecuaţii diferenţiale este completat cu câte o ecuaţie de transfer masic pentru fiecare component adsorbabil. Aceste ecuaţii statuează o viteză finită pentru desfăşurarea transportului interfazic gaz-solid, ceea ce determină apariţia zonei sau frontului de transfer masic, care, odată format, se deplasează în direcţia de curgere a gazului. În faţa frontului, gazul se consideră în echilibru cu produsul, iar în spatele acestuia, în echilibru cu gazul de alimentare.

Pe această direcţie se remarcă Ikeda (1979) [9], Sircar şi Kumar (1983) [10], Chihara şi Suzuki (1983) [11] şi Ruthven şi Farooq (1990) [12]. Modelele prezentate de aceşti autori sunt izoterme, adiabate,

Ing. THOMAS KLEINHEMPEL, S.C."GAS" S.R.L., Societate Comercială pentru Gaze şi Aparatură, Cluj-Napoca; dr.ing. FLORIN ATANASIU, I.T.I.M. Cluj-Napoca, prof.dr. LIVIU LITERAT, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie şi Chimie Industrială

sau neizoterm-neadiabate. Ultimul ţine cont de dispersia axială a gazului.

Toate modelele forţei motrice lineare se rezolvă numai prin metode cu diferenţe finite, utilizând calculatoare numerice.

În ceea ce priveşte proiectarea tehnologică a instalaţiilor de adsorbţie, literatura de specialitate este orientată mai ales spre adsorbţia termică, unde există mai multă experienţă. De obicei se calculează volumul de strat adsorbant necesar prelucrării unui volum dat de gaz de alimentare.

Michaels (1952) [13], Treybal (1995) [14] şi Taran (1987) [15] prezintă un model de calcul de dimensionare a unei perechi de adsorbere pentru uscarea gazelor. Ei se situează în ipoteza adsorbţiei monocomponent diluat, când adsorbţia nu modifică semnificativ viteza de curgere a gazului în faza de adsorbţie. Ca date de proiectare se impun debitul de alimentare şi concentraţiile de intrare şi de ieşire ale fazei gazoase. Înaintea fazei de adsorbţie, umplutura se consideră complet regenerată. Calculul cantităţii totale de adsorbant ţine cont şi de fracţia zonei de transfer masic care participă la separare. Lungimea acesteia se poate calcula fie pe baza conceptelor de număr de unităţi de transfer şi înălţimea unităţii de transfer [13, 14], fie din corelaţii experimentale [15]. În primul caz este necesară existenţa unei ecuaţii de operare, care să coreleze concentraţia componentului adsorbabil din faza gazoasă cu cea din faza adsorbită, în condiţii de neechilibru, precum şi cunoaşterea unei constante de transfer masic. În plus, [15] calculează şi cantitatea de abur necesar regenerării adsorbantului.

Un pas înainte este realizat în lucrările lui Leavitt (1962) [16], care consideră componentul adsorbabil în concentraţie neglijabilă, ceea ce duce la modificarea debitului de gaz în urma adsorbţiei şi Sircar şi Kumar (1983) [10], care consideră, în plus, ambii componenţi ca fiind adsorbabili. Şi în aceste modele volumul de gaz de alimentare este considerat ca dată de intrare.

Toate modelele de proiectare prezentate admit ipoteza zonei de transfer masic de lungime constantă, care, după deplina sa dezvoltare, se deplasează cu viteză constantă prin stratul fix de adsorbant. Această ipoteză se poate aplica unui număr larg de situaţii reale, când coloana funcţionează adiabat sau izoterm [17].

Modelul matematic propus în această lucrare consideră un amestec binar ideal, în care ambii componenţi sunt în concentraţii neglijabile. Modelul este constituit din ecuaţii de bilanţ molar total şi pe componenta B, mai slab adsorbită, efectuate pe întreaga coloană, pe fiecare fază a unui ciclu P.S.A. standard.

Impunând un debit de producţie P şi o concentraţie y_P a componentului mai slab adsorbit în produsul principal, modelul calculează un volum de strat adsorbant complet utilizat, debitul de alimentare şi raportul volumetric de purjă necesare realizării gradului de separare dorit.

Aceeaşi coloană, aflată la momentul străpungerii, poate fi privită în două moduri [15], aşa cum se observă şi în figura 1.

Frontul de transfer masic poate fi privit fie ca o zonă pe care există o distribuţie a cantităţii adsorbite, care variază de la zero până la saturarea umpluturii, fie ca sumă a două zone distincte, una complet saturată, iar cealaltă complet nesaturată. În primul caz coloana se compune din zona complet saturată de lungime H_s, la care se adaugă zona de transfer masic, de lungime L, iar în cel de-al doilea caz, din zona complet saturată de lungime H_u, denumită "zonă utilizată" şi zona complet nefolosită de lungime H_n, denumită "zonă neutilizată". Aceasta din urmă este egală cu fracţia neutilizată a zonei de lungime L. Atunci când curba de străpungere are forma unui "S" simetric, şi anume în condiţii adiabate sau izoterme [17], H_n=L/2.

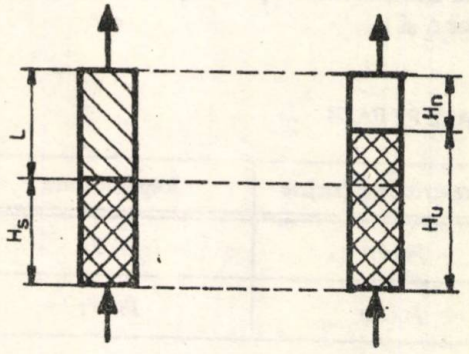


Fig. 1. Modele fizice ale coloanei de adsorbţie

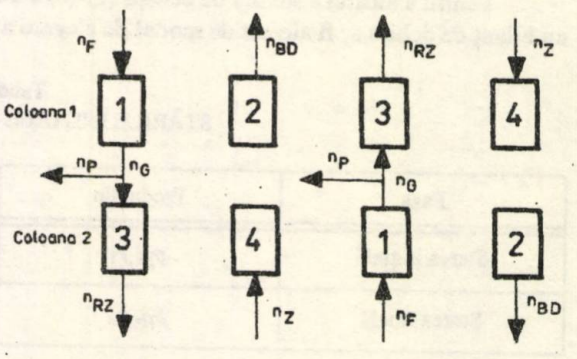


Fig. 2. Faze ale ciclului P.S.A. standard

Cu modelul propus se calculează un volum şi o înălţime corespunzătoare zonei utilizate a stratului adsorbant. Calculul lungimii zonei de transfer masic nu face obiectul acestei lucrări.

Ciclul P.S.A.

În această lucrare se prezintă varianta clasică a instalaţiei P.S.A. (Skarstrom, 1960) [1]. Instalaţia conţine două coloane operate ciclic, care funcţionează în faze complementare.

După cum se observă în figura 2, ciclul de operare este alcătuit din patru faze, cuplate două câte două. Se cuplează, astfel, faza de producţie (adsorbţie) (*1*) cu faza de purjare (*3*) şi faza de depresurizare (*2*) cu faza de (re)presurizare (*4*). Fazele cuplate au durate de timp egale. În timp ce coloana *1* se află la presiune înaltă p_H şi produce un gaz îmbogăţit în componenta mai puţin adsorbită *B*, o parte din produsul ei este destins la presiunea joasă p_L şi se foloseşte pentru purjarea coloanei *2*. După expirarea timpului t_1 afectat fazelor (*1*) şi (*3*), secvenţa de operare a coloanelor se schimbă. Coloana *1* este depresurizată de la p_H la p_L în atmosferă , în timp ce coloana *2* este represurizată de la p_L la p_H cu amestec de alimentare. Durata acestor faze este t_2.

Comutarea coloanelor de pe producţie pe regenerare se face la jumătate de ciclu, la un interval de timp $(t_1 + t_2)$.

După cum se poate constata din cele prezentate, coloanele sunt operate între cele două presiuni p_H şi p_L, iar ciclul se compune din două faze de presiune constantă (*1*) şi (*3*) şi două faze de presiune variabilă (*2*) şi (*4*).

Modelul matematic de proiectare

Pornind de la forma modelului matematic de simulare prezentat de Weaver şi Hamrin (1974) [5], a fost conceput un sistem de ecuaţii neliniare de bilanţ molar, care corelează principalele mărimi tehnologice, ce caracterizează o coloană de adsorbţie P.S.A.

Premisele de la care porneşte realizarea modelului sunt prezentate şi discutate în continuare.

1. Gazul de alimentare este considerat amestec ideal bicomponent;
2. Ambii componenţi se adsorb, însă diferenţiat, componentul *A* fiind mai puternic adsorbit, iar componentul *B* mai slab adsorbit. Acesta din urmă se va îmbogăţi în gazul considerat produs util, iar componentul *A* în gazul considerat rezidual;
3. Transferul masic gaz-solid este considerat instantaneu. Astfel, fiecare punct din coloană se află în echilibru termodinamic cu gazul aflat în imediata vecinătate;
4. Instalaţia funcţionează în regim staţionar, adică compoziţia şi debitul producţiei nu se modifică de la un ciclu la altul;
5. Bilanţurile molare totale şi pe componentul *B* se efectuează pe întreaga coloană, aşa cum se observă şi în figurile 3 şi 4, între starea iniţială şi finală a fazelor. Astfel, starea finală a unei faze constituie starea iniţială a fazei următoare, după cum se remarcă şi din tabelul 1;
6. Fazele de depresurizare şi purjare se tratează nediferenţiat. Gazul evacuat în cadrul acestei faze reuneşte efluenţii depresurizării şi purjării. Acest gaz rezidual are fracţia molară y_w;
7. Temperatura, *T*, se consideră constantă;
8. La terminarea fazei de producţie, întreaga coloană se află în echilibru cu amestecul de alimentare, la presiunea p_H şi la temperatura, *T*, alese.

Deoarece bilanţul parţial s-a efectuat pe componentul *B*, fracţia molară a acestuia s-a notat cu *y*, iar cea a componentului *A*, cu (1-*y*). Indicii subscrişi particularizează fie o stare a coloanei, fie un flux gazos.

Pentru a alcătui sistemul de ecuaţii (1)-(8) s-a recurs la bilanţuri molare pe cele patru faze, deoarece un bilanţ de debite ar fi afectat de modul de alegere a timpilor t_1 şi t_2.

Tabelul 1

STĂRILE INIŢIALE ŞI FINALE PE FAZE

Faza	Producţie	Depresurizare şi purjare	Represurizare
Starea iniţială	p_H, y_1	p_H, y_F	p_L, y_3
Starea finală	p_H, y_F	p_L, y_3	p_H, y_1

Ecuaţiile (1) şi (2) se referă la faza de adsorbţie. Deoarece această fază decurge în condiţii izobare, numărul total de moli din zona interstiţială a umpluturii nu se modifică. În consecinţă, în ecuaţia (1) termenii corespunzători se reduc.

$$n_F - (n_p + n_G) = V_u \cdot \rho_s \cdot [W_A^*(p_H, y_F) + W_B^*(p_H, y_F) - W_A^*(p_H, y_1) - W_B^*(p_H, y_1)] \quad (1)$$

$$n_F \cdot y_F - (n_p + n_G) \cdot y_p = V_u \cdot \left[\varepsilon \cdot p_H \cdot \frac{y_F - y_1}{R \cdot T} + \rho_s \cdot (W_B^*(p_H, y_F) - W_B^*(p_H, y_1))\right] \quad (2)$$

Ecuaţiile (3) şi (4) descriu nediferenţiat fazele de depresurizare şi de purjare. Diferenţa între stările finală şi iniţială ale adsorbantului se datorează scăderii presiunii parţiale a componentului *A* în coloană în urma atât a scăderii presiunii totale, cât şi a fracţiei molare a acestuia.

$$n_G - n_B = V_u\left[\varepsilon \cdot \frac{p_L - p_H}{R \cdot T} + \rho_s(W_A^*(p_L, y_3) + W_B^*(p_L, y_3) - W_A^*(p_H, y_F) - W_B^*(p_H, y_F))\right] \quad (3)$$

$$n_G \cdot y_p - n_B y_w = V_u \cdot \left[\varepsilon \cdot \frac{p_L \cdot y_3 - p_H y_F}{R \cdot T} + \rho_s \cdot (W_B^*(p_L, y_3) - W_B^*(p_H, y_F))\right] \quad (4)$$

Ecuaţiile (5) şi (6) informează asupra numărului de moli de gaz necesari pentru a ridica presiunea gazului din coloană de la p_L la p_H, pe durata fazei de represurizare.

$$n_Z = V_u \cdot \left[\varepsilon \cdot \frac{p_H - p_L}{R \cdot T} + \rho_s \cdot (W_A^*(p_H, y_1) + W_B^*(p_H, y_1) - W_A^*(p_L, y_3) - W_B^*(p_L, y_3))\right] \quad (5)$$

$$n_Z \cdot y_F = V_u \cdot \left[\varepsilon \cdot \frac{p_H \cdot y_1 - p_L y_3}{R \cdot T} + \rho_s \cdot (W_B^*(p_H, y_1) - W_B^*(p_L, y_3))\right] \quad (6)$$

Ecuaţia (7) corelează concentraţia gazului interstiţial dinaintea unei faze de presiune variabilă cu cea de la sfârşitul acestei faze [7]. Ecuaţia este particularizată pentru faze de represurizare.

$$\frac{y_1}{(1-y_1)^\alpha} = \frac{y_3}{(1-y_3)^\alpha} \cdot \left(\frac{p_H}{p_L}\right)^{(\alpha-1)} \quad (7)$$

Ecuaţia (8) este ecuaţia de definiţie a raportului volumetric de purjă. În această ecuaţie se corelează, de asemenea, raportul volumetric de purjă cu raportul molar de reflux $r_M = n_G/n_F$.

$$\gamma = \frac{V_G}{V_F} = \frac{n_G}{n_F} \cdot \frac{p_H}{p_L} \quad (8)$$

Calcularea capacităţii de adsorbţie a umpluturii, în diferite condiţii de presiune şi concentraţie, se poate realiza fie cu ajutorul izotermelor lineare (9) şi (10), fie cu ajutorul izotermelor de tip Langmuir (11) şi (12).

$$W_A^*(p,y) = K_A \cdot (1-y) \cdot p \quad (9)$$

$$W_B^*(p,y) = K_B \cdot y \cdot p \quad (10)$$

$$W_A^*(p,y) = \frac{a_A \cdot p \cdot (1-y)}{(1 + b_A \cdot p \cdot (1-y) + b_B \cdot p \cdot y)} \quad (11)$$

$$W_B^*(p,y) = \frac{a_B \cdot p \cdot y}{(1 + b_A \cdot p \cdot (1-y) + b_B \cdot p \cdot y)} \quad (12)$$

Calculul ariei transversale şi a diametrului interior al coloanei, ecuaţia (13), necesită alegerea vitezei de curgere a gazului prin coloană.

$$A = \frac{n_F \cdot R \cdot 273}{t_1 \cdot v^0} \quad (13)$$

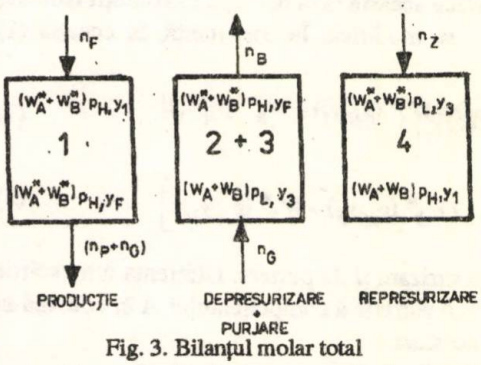


Fig. 3. Bilanțul molar total

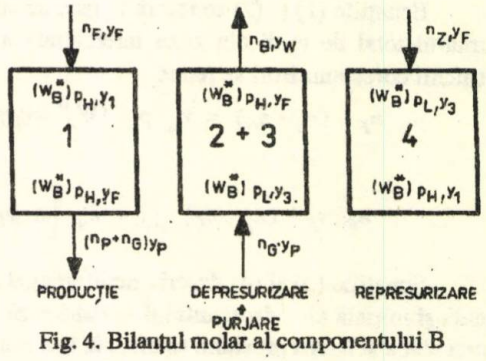


Fig. 4. Bilanțul molar al componentului B

Cunoscând aria transversală A și volumul zonei utilizate V_u, înălțimea zonei utilizate se poate calcula din ecuația (14), iar înălțimea totală a coloanei din ecuația (15).

$$H_u = \frac{V_u}{A} \tag{14}$$

$$H_t = H_u + f \cdot L \tag{15}$$

Urmărind cu atenție ecuațiile (1)-(8), în care s-au înlocuit ecuațiile (9) și (10) sau (11) și (12), se constată existența unui număr de nouă necunoscute: n_F, n_G, n_B, n_Z, y_1, y_3, y_w, γ și V_u. Deoarece sunt numai opt ecuații pentru a le determina, s-a recurs la o aproximare.

Orice proces continuu sau semicontinuu de separare binară implică un flux de alimentare, un flux îmbogățit în componentul util și un flux îmbogățit în componentul complementar, considerat reziduu, precum și concentrațiile aferente unuia din componenți. În general se preferă exprimarea concentrației componentului util.

Proiectarea tehnologică a unei astfel de instalații presupune creșterea debitului de produs util și a celor trei concentrații drept date de proiectare și calculare a debitelor rămase necunoscute, după care se calculează dimensiunile tehnologice ale utilajelor.

Acestea sunt considerentele ce stau la baza alegerii unei valori pentru fracția molară y_w a gazului rezidual.

Rezolvarea sistemului (1)-(8) permite determinarea parametrilor ce caracterizează stările inițiale și finale în care se află coloana la trecerea de la o fază la alta.

În afară de acestea, rezolvarea sistemului necesită următoarele date de intrare: n_p, y_F, y_p, y_w, care sunt date de proiectare, p_H, p_L, T și v^0, care sunt condiții de operare și ε, ρ_s și coeficienții de adsorbție din ecuațiile izotermelor de echilibru, care sunt parametrii dependenți de natura sistemului gaz-solid și de temperatură.

Deoarece procesul este semicontinuu, iar efectuarea bilanțurilor de materiale în moli este mai avantajoasă, trebuie alese duratele t_1 și t_2 ale fazelor pentru a converti numărul de moli în debite și pentru calcularea ariei secțiunii transversale a coloanei, conform ecuației (13).

Rezultate și discuții

Proiectarea unei instalații P.S.A. se face ținând cont de următoarele aspecte: caracteristicile adsorbantului (selectivitate termodinamică, cinetică și de formă, granulație și capacitate de adsorbție).

Alegerea adsorbantului se face ținînd cont în principal de capacitatea de adsorbție și de selectivitatea sa față de adsorbații din amestecul de alimentare.

Există trei moduri de acțiune a selectivității separării prin adsorbție [18]:

- selectivitatea termodinamică (sau factorul de separare) acționează pe baza diferenței între capacitatea de adsorbție a adsorbantului față de adsorbanți;
- selectivitatea cinetică acționează pe baza diferenței dintre vitezele de transfer masic al componenților adsorbabili;
- selectivitatea de formă (sau efectul de sită moleculară) acționează pe baza diferenței dintre volumele moleculare ale adsorbanților.

Modelul studiat abordează adsorbția bazată pe selectivitatea termodinamică. Aceasta precizează dacă separarea este posibilă din punct de vedere termodinamic în condițiile date, iar diferența dintre capacitățile de adsorbție informează care din cei doi componenți se va îmbogăți în efluentul fazei de adsorbție.

În general, există puține posibilități alternative pentru alegerea adsorbantului, atunci când amestecul supus separării este fixat.

Granulația adsorbantului se alege ținând cont de modul comercial de furnizare și de căderea de presiune pe stratul adsorbant la viteza aleasă pentru curgerea gazului prin coloană.

O granulație mică duce la o cădere de presiune mai mare, dar și la o mărire a eficacității coloanei prin micșorarea înălțimii unității de transfer, ceea ce determină o dimensiune mai mică a coloanei pentru o separare dată. Literatura menționează valori între 0,7 și 2 mm.

Alegerea presiunilor p_H și p_L se supune și ea unor criterii. Creșterea presiunii p_H determină o mărire a capacității de adsorbție pentru ambii componenți, ceea ce duce la o diminuare a dimensiunilor coloanei. Depășirea limitei de saturație pentru adsorbția componentului *A* nu mai aduce o îmbunătățire a eficienței separării.

Totodată, creșterea diferenței dintre cele două presiuni determină mărirea cantității de gaz evacuată în timpul depresurizării, ceea ce duce la o scădere a eficienței instalației.

În plus, se pot ivi și restricții cu privire la valoarea presiunilor de alimentare și de ieșire a produsului, care de multe ori sunt limitative pentru presiunea p_H.

Presiunea p_L se alege, în general, ușor superioară presiunii atmosferice.

Raportul volumetric de purjă, γ, este raportul dintre volumul de gaz utilizat pentru purjare, măsurat la presiunea p_L și volumul de amestec de alimentare, măsurat la presiunea p_H. Skarstrom [20] afirmă că pentru a obține o puritate constantă y_p a produsului, de la un ciclu la altul, γ trebuie să fie egal cu 1. Făcând o comparație cu rectificarea, γ=1 corespunde rației minime de reflux care permite realizarea separării dorite.

Valori γ<1 vor duce la scăderea purității produsului, iar valori γ>1 vor duce la creșterea purității produsului, de la un ciclu la altul, până la atingerea unei valori constante.

Din motive economice, γ se alege între 1,1 și 1,5. Rareori se operează cu valori cuprinse între 1,5 și 2.

Spre deosebire de modelele de proiectare întâlnite până acum, modelul propus în această lucrare implică valoarea raportului de purjă ca rezultat al unui calcul și nu ca o dată de proiectare.

Influența temperaturii. Majoritatea tehnologiilor P.S.A. operează la temperatura ambiantă sau la temperatura gazului de alimentare. Dacă aceasta nu este satisfăcătoare și trebuie impusă o altă valoare, se ține cont de faptul că o mărire a temperaturii favorizează fazele de regenerare și defavorizează faza de adsorbție.

Alegerea vitezei de curgere a gazului prin coloană depinde de căderea de presiune pe stratul adsorbant și de viteza transferului interfazic. Literatura de specialitate [19] recomandă o valoare cuprinsă între 0,01 și 0,5 m/s pentru faza de adsorbție.

Deoarece ecuația (7) este o ecuație transcendentă, sistemul ecuațiilor de proiectare (1)-(15) a fost rezolvat cu ajutorul unui calculator numeric.

Programul a fost verificat utilizând izoterme din literatură [12] pentru separarea aerului pe zeolit 5A. Se obține un flux îmbogățit în oxigen și argon (component *B*), care nu se pot separa la temperatura ambiantă și un gaz rezidual îmbogățit în azot (component *A*). Fracția molară de alimentare pentru componentul *B* este y_F=0,22.

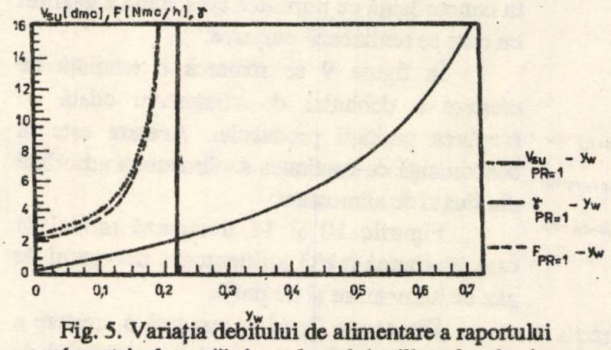


Fig. 5. Variația debitului de alimentare a raportului volumetric de purjă și a volumului utilizat de adsorbant în funcție de fracția molară a gazului rezidual

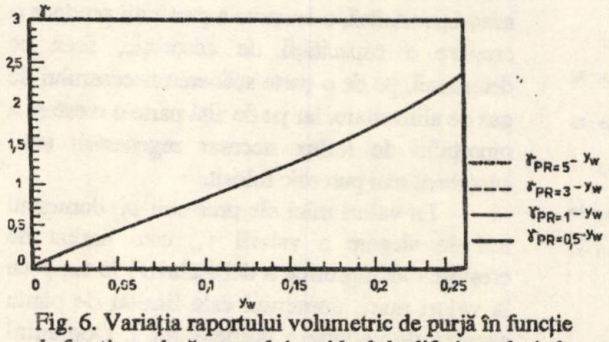


Fig. 6. Variația raportului volumetric de purjă în funcție de fracția molară a gazului rezidual, la diferite valori ale debitului de producție

Valorile parametrilor de ieșire calculate în program se apropie de valorile din literatură cu o eroare în jur de 1%.

Rulările succesive ale programului au dus la un set de date care descriu influența fracției molare a gazului rezidual y_w asupra raportului volumetric de purjă γ și a debitului de alimentare *F*, în urma variației debitului de producție *PR*, a fracției molare y_p și a presiunii de adsorbție p_H. Fiecare din ultimii trei parametri a fost variat pe rând, păstrând constante valorile tuturor celorlalți parametri.

Păstrând constante *PR*, y_p și p_H, prin variația parametrului y_w s-a obținut graficul din figura 5. O creștere a parametrului y_w pe domeniul [0, 1] atrage după sine o variație a variabilelor *F*, γ și V_{su}. γ crește exponențial și tinde asimptotic spre infinit, când y_w tinde spre 1. *F* și V_{su} prezintă un punct de discontinuitate la valoarea y_w=y_F=0,22. În domeniul [0, y_F] cei doi parametri cresc exponențial, tinzând spre infinit când y_w tinde spre y_F. În domeniul y_w>y_F, cei doi parametri iau valori negative. Acest comportament se explică astfel: o îmbogățire a componentului *B* în fluxul de produs util atrage după sine îmbogățirea componentului

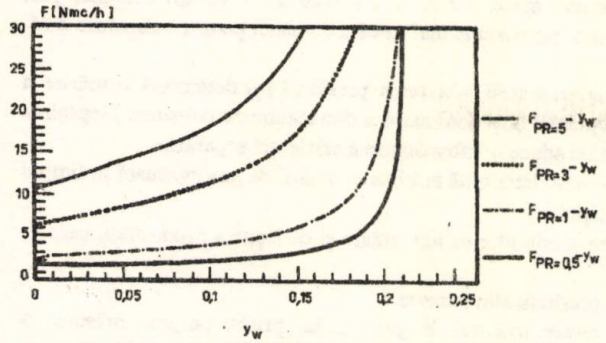


Fig. 7. Variația debitului de alimentare în funcție de fracția molară a gazului rezidual, la diferite valori ale debitului de producție

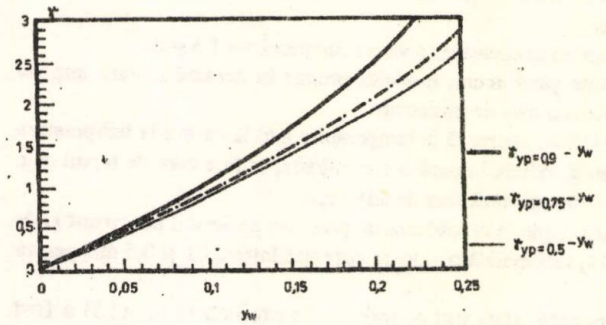


Fig. 8. Variația raportului volumetric de purjă, în funcție de fracția molară a gazului rezidual, la diferite valori ale compoziției produsului

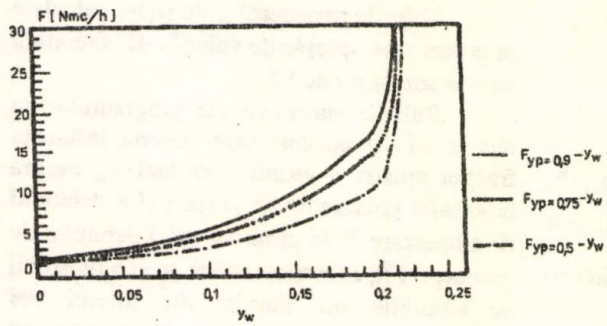


Fig. 9. Variația debitului de alimentare în funcție de fracția molară a gazului rezidual, la diferite valori ale compoziției produsului

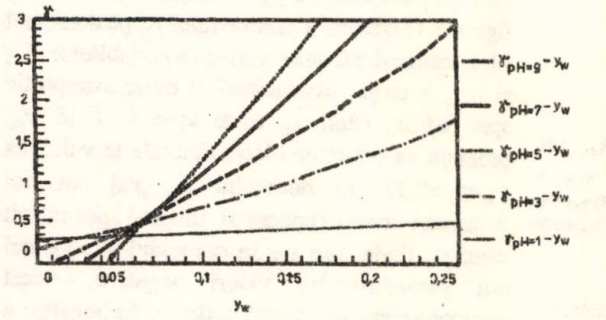


Fig. 10. Variația raportului volumetric de purjă în funcție de fracția molară a gazului rezidual, la diferite valori ale presiunii de adsorbție

complementar *A* în fluxul rezidual, ce părăsește o instalație continuă sau semicontinuă. Limita compoziției fluxului rezidual este compoziția de alimentare, când practic nu mai are loc separarea în componenți.

Acest comportament se menține indiferent de valorile parametrilor *PR*, y_p și p_H.

Urmărind figura 6, se constată că raportul volumetric de purjă nu se modifică atunci când are loc o variație a debitului de producție.

Din figura 7 se observă o creștere a debitului de alimentare odată cu creșterea debitului de produs util. Panta curbei se atenuează la valori mai mari ale producției.

Pe baza considerentelor prezentate anterior, domeniul util pentru γ este (1, 2). Pentru respectarea acestui interval, conform figurii 6, y_w se va alege în domeniul (0,13...0,23), limitat la (0,13...0,19) de valorile asimptotice ale debitului de alimentare în preajma valorii y_w=0,22=y_F (fig. 7). Trasând paralele la axa ordonatei în punctele y_w=0,13 și y_w=0,19, se poate determina domeniul util pe care poate varia debitul de alimentare.

În figurile 8 și 9 se prezintă modul de variație a parametrilor γ și *F* cu y_w în condiții crescătoare ale purității produsului.

În figura 8 se remarcă o tendință ușor descrescătoare a raportului volumetric de purjă în concordanță cu puritatea crescândă a gazului cu care se realizează purjarea.

În figura 9 se remarcă o tendință de creștere a debitului de alimentare odată cu creșterea purității produsului. Aceasta este în concordanță cu cantitatea suplimentară adsorbită din fluxul de alimentare.

Figurile 10 și 11 ilustrează modul în care presiunea înaltă influențează necesarul de gaz de alimentare și de purjă.

Din aceste figuri se remarcă o creștere a necesarului de reflux și o scădere a debitului de alimentare, odată cu creșterea presiunii de adsorbție. Adică, o creștere a presiunii produce o creștere a capacității de adsorbție, ceea ce determină, pe de o parte scăderea necesarului de gaz de alimentare, iar pe de altă parte o creștere a raportului de reflux necesar regenerării unui adsorbant mai puternic folosit.

La valori mici ale presiunii p_H domeniul util de alegere a valorii y_w este limitat de creșterea asimptotică a debitului *F*, în timp ce la valori mari, domeniul este limitat de panta abruptă de variație a domeniului γ. Domeniul util se restrânge odată cu creșterea presiunii înalte.

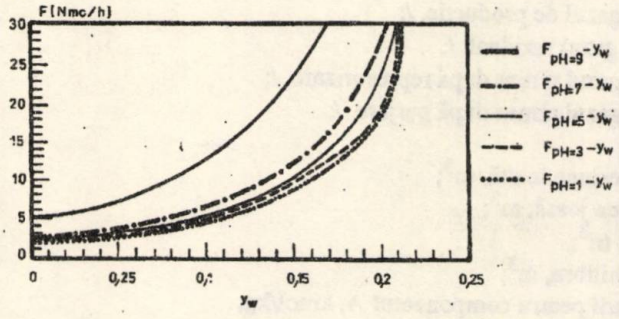


Fig. 11. Variația debitului de alimentare în funcție de fracția molară a gazului rezidual, la diferite valori ale presiunii de adsorbție

Concluzii

Modelul matematic de proiectare tehnologică propus în această lucrare corelează o mare parte din multitudinea de factori care influențează procesul P.S.A. Pe lângă modul de abordare realizat, noutatea modelului constă în capacitatea sa de predicție a raportului de purjă necesar pentru a realiza separarea dorită a unui amestec gazos binar.

Consistența modelului este asigurată de utilizarea unor ecuații de bilanț molar (ecuațiile 1-7). Transpunerea sa pe un calculator numeric este indispensabilă datorită ecuației transcendente (7).

Rulările succesive ale programului de calcul realizat pe baza modelului propus au corelat corect datele experimentale din literatură. Din paragraful anterior se poate alege domeniul de variație a compoziției gazului rezidual y_w, pentru a obține valori utile pentru raportul de purjă.

Acest model necesită completarea sa cu o relație de calcul a lungimii zonei de transfer masic. Fracția neutilizată din aceasta se adaugă înălțimii calculate din ecuația (14), pentru a obține o coloană reală.

Un model similar se poate dezvolta și pentru cicluri P.S.A. mai complexe.

Notații

a_A - coeficient de adsorbție, în ecuația izotermei Langmuir pentru componentul A, kmol/kg;
a_B - coeficient de adsorbție, în ecuația izotermei Langmuir pentru componentul B, kmol/kg;
A - aria secțiunii transversale a coloanelor, m^2;
b_A - coeficient de adsorbție, în ecuația izotermei Langmuir pentru componentul A, 1/ata;
b_B - coeficient de adsorbție, în ecuația izotermei Langmuir pentru componentul B, 1/ata;
B - debit molar de gaz rezidual (deșeu), kmol/s;
D_i - diametrul interior al coloanei de adsorbție, m;
f - fracția neadsorbită din zona de transfer masic, /;
F - debit molar de alimentare, kmol/s;
H_s - înălțimea zonei saturate a umpluturii, m;
H_t - înălțimea totală a coloanei, m;
H_u - înălțimea zonei utilizate, m;
H_n - înălțimea zonei neutilizate, m;
K_A - coeficient de adsorbție, în ecuația izotermei lineare pentru componentul A, kmol/kg/ata;
K_B - coeficient de adsorbție, în ecuația izotermei lineare pentru componentul B, kmol/kg/ata;
L - lungimea zonei de transfer masic, m;
n_B - cantitatea de gaz rezidual (deșeu), kmoli;
n_{BD} - cantitate de gaz depresurizat, kmoli;
n_F - cantitate de gaz de alimentare, kmoli;
n_G - cantitate de gaz de purjă, kmoli;
n_P - cantitate de gaz de producție, kmoli;
n_{RZ} - cantitate de gaz purjat, kmoli;
n_Z - cantitate de gaz de represurizare, kmoli;
p_H - presiunea înaltă din instalație, ata;
p_L - presiunea joasă din instalație, ata;
G - debit molar de purjă, kmol/s;
P - debit molar de producție, kmol/s;
R - constanta gazelor perfecte, 0,082, m^3.ata/kmol/K;
r_M - raport molar de reflux, /;
Z - debit molar de represurizare, kmol/s;
T - temperatura absolută, K;
t_1 - timpul de producție/purjare, s;
t_2 - timpul de represurizare/depresurizare, s;
y_F - fracția molară a componentului B în gazul de alimentare, /;

y_P - fracţia molară a componentului B în gazul de producţie. /;
y_w - fracţia molară a componentului B în gazul rezidual, /;
y_1 - fracţia molară a componentului B în gazul rămas după represurizare, /;
y_3 - fracţia molară a componentului B în gazul rămas după purjare, /;
v^0 - viteza gazului în coloană goală, m/s;
V_F - volumul gazului de alimentare, la presiune înaltă, m^3;
V_G - volumul gazului de purjă, la presiunea joasă, m^3;
V_t - volumul total de umplutură necesară, m^3;
V_u - volumul de umplutură utilizată la echilibru, m^3;
W_A^* - capacitatea de adsorbţie a umpluturii pentru componentul A, kmol/kg;
W_B^* - capacitatea de adsorbţie a umpluturii pentru componentul B, kmol/kg;

Litere greceşti:

$$\alpha = \frac{\varepsilon + \rho_s \cdot R \cdot T \cdot K_B}{\varepsilon + \rho_s \cdot R \cdot T \cdot K_A}$$ exponent în ecuaţia (7), /;

ε - porozitatea umpluturii, m^3/m^3;
γ - raportul volumetric de purjă;
ρ_s - densitatea umpluturii în vrac, kg/m^3.

Bibliografie

1. SKARSTROM, C.W., Brevet SUA, 2 944 627, 1960
2. DE MONTGAREUIL, P.G. şi DOMINE, D., Brevet SUA, 3 155 468, 1964
3. PIGFORD, R.L., BAKER, B. şi BLUM, D.E., Ind. Eng. Chem. Fundam., **8**, 1969, p. 6848
4. SHENDALMAN, L.H. şi MITCHELL, G.E., Chem. Eng. Sci., **27**, 1972, p. 1449
5. WEAVER, K. şi HAMRIN, C.E. Jr., Chem. Eng. Sci., **29**, 1974, p. 1873
6. CHAN, Y.N.I., HILL, F.B. şi WONG, Y.W., Chem. Eng. Sci., **36**, 1981, p. 243
7. FLORES-FERNANDEZ, G. şi KENNEY, C.N., Chem. Eng. Sci., **38**, 1983, p. 827
8. ROUSAR, I. şi DITL, P., Chem. Eng. Comm., **70**, 1988, p. 67
9. IKEDA, K., Chem. Eng. Sci., **34**, 1979, p. 941
10. SIRCAR, S. şi KUMAR, R., Chem. Eng. Prosess Des. Dev., **22**, 1983, p. 271
11. CHIHARA, K. şi SUZUKI, M., J. of Chem. Eng. of Japan, **16**, 1983, p. 53
12. RUTHVEN, D.M. şi FAROOQ, S., Gas Sep. Purif., **4**, 1990, p. 141
13. MICHAELS, A.S., Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 1922
14. TREYBAL, R.E., "Mass Transfer Operations", McGraw-Hill, New York, 1955, p. 504
15. TARAN, C., "Ingineria prelucrării hidrocarburilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, **3**, 1987, p. 197
16. LEAVITT, F.W., Chem. Eng. Progress, **58**, 1962, p. 54
17. SIRCAR, S., KUMAR, R. şi ANSELMO, K.J., Chem. Eng. Prosess Des. Dev., **22**, 1983, p. 10
18. RUTHVEN, D.M., Sep. and Purif. Methods, **5**, 1976, p. 189
19. TONDEUR, D. şi WANKAT, P.C., Sep. and Purif. Methods, **14**, 1985, p. 157
20. SKARSTROM, C.W., "Recent Developments in Separation Science", N.Li ed., C.R.C. Press, Cleveland, **2**, 1975, p. 95

Intrat în redacţie : 27 IV 1993

MARIA PLENICEANU
NICOLAE MUREŞAN

Noi complecşi micşti de Cu(II) şi Ni(II)

C.Z.: 546.56:546.74

This paper includes data referring to synthetis and characteristics of the complex combinations formed by the Cu^{2+} and Ni^{2+} with two different ligands: the one from the dithiol class, named 5,6-dithio-7,8-benzophenazine and the other being ammonia molecule. The mixed complexes are characterised by elemental analysis, by determination of melting points, the electric molar conductivies and also of UV, visible and IR spectra. From these experimental data for the mixed complexes, a general formula $[M(NH_3)_2L]$ is obtained (M is Cu^{2+} ion or Ni^{2+} ion,and L is the ligand 5,6-dithio-7,8-benzophenazine). It is also noticed that Copper and Nickel act as metallic ions in their oxidation state 2+, the dithiol as dianion and the NH_3 as neutral molecules connected covalent - coordinative by metallic ion M(II). These complexes were used in practice for the achievement by two ion-selective electrodes with liquid-membrane, for potentiometrical dosing of Copper and Nickel.

În ultimii ani literatura de specialitate a realizat progrese deosebite prin descrierea sintezelor şi caracterizarea unui număr însemnat de combinaţii complexe pe care le formează ionii metalelor tranziţionale cu liganzi, care conţin azotul şi sulful ca atomi donori [1-4].

Dintre aceşti liganzi de importanţă deosebită s-a dovedit a fi 5,6-ditio-7,8-benzofenazina utilizat de N.Mureşan pentru sinteza complecşilor simpli de Cu(II) şi Ni(II) [5].

În vederea extinderii studiilor în domeniul chimiei coordinative, în această lucrare sunt prezentate date privind complecşii micşti pe care îi formează ionii de Cu(II) şi Ni(II) cu cei doi liganzi menţionaţi: un ditiol întîlnit şi în complecşii simpli corespunzători [6,7] şi molecula neutră de amoniac prezentă în toţi complecşii micşti preparaţi după procedeul indicat de M. Pleniceanu [8].

Combinaţiile complexe obţinute sunt caracterizate prin datele experimentale rezultate din analizele chimice elementare, din determinarea punctelor de topire şi a conductibilităţii electrice molare, din analizele spectrale în ultraviolet, vizibil şi infraroşu. Aceste combinaţii au fost folosite pentru realizarea de electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă pentru Cu(II) şi Ni(II) pe bază de complecşi micşti [9].

Realizarea acestor electrozi a fost posibilă datorită proprietăţii deosebite a ligandului din clasa ditiolilor de a-şi delocaliza considerabil sistemul lui de orbitali π şi de a participa astfel la procese de oxidoreducere, având posibilitatea de a se coordona în mai multe feluri la ionul metalic central [8].

Interesul deosebit pentru obţinerea şi caracterizarea acestor complecşi se datorează, printre altele, faptului că ei pot participa cu mare uşurinţă la reacţii reversibile de transfer de electroni, fără modificarea geometriei combinaţiei.

Este interesant de menţionat faptul că, deşi complecşii sintetizaţi au permis progrese semnificative în chimia coordonativă, numărul acestora este foarte redus. Aceasta se datorează toxicităţii ridicate a ditiolilor asociată cu stabilitatea lor redusă în timp şi complexităţii sintezelor organice prin care se ajunge la produsul final.

Dr. chim. MARIA PLENICEANU şi prof.dr. NICOLAE MUREŞAN, Universitatea din Craiova, Facultatea de Ştiinţe.

Tabelul 1

DETALII PREPARATIVE ŞI ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTARĂ A COMPLECŞILOR

Complexul	Punctul de topire, °C	Culoarea şi aspectul	Conductivitate electrică molară λ, $cm^2\ ohm^{-1}\ mol^{-1}$	Analiza chimică elementară		
				element,%	calculat	experiment
$[Cu(NH_3)_2L]$	>360	maron închis, microcristalin	21,7	Cu C H S N	16,29 49,23 3,59 16,41 14,36	16,52 49,01 3,43 16,57 14,03
$[Ni(NH_3)_2L]$	357	verde închis, microcristalin	23,5	Ni C H S N	15,24 49,85 3,63 16,61 14,54	15,57 49,33 3,29 16,78 14,35

Tabelul 2

SPECTRELE ELECTRONICE ÎN UV ŞI VIZIBIL ALE COMPLECŞILOR MICŞTI DE Cu(II) ŞI Ni(II)

Complexul	ν_{max}, cm^{-1}	Atribuirea
$[Cu(NH_3)_2L]$	34500 26000 22800	$M \rightarrow L(\sigma^* \rightarrow \pi^*)$ $L \rightarrow M(\pi_2)^2(\pi_1)^2(\sigma^*) = {}^2A_g$ $L \rightarrow M(\pi_2)^2(\pi_1)^2(\sigma^*) = {}^2Ag$
$[Ni(NH_3)_2L]$	26000 23200 17400	$L \rightarrow M;\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u};\ {}^1B_{2u}[L(\pi) \rightarrow M]$ $M \rightarrow L;\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ $d \rightarrow d;\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}\ (xz \rightarrow xy)$

Partea experimentală

Reactivi folosiţi:

$CuCl_2$ anhidră şi $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ de puritate analitică de provenienţa BDH-Anglia; soluţie de NH_3 25%. Ligandul 5,6-ditio-7,8-benzofenazina a fost purificat prin dizolvări repetate în soluţie 0,1 N de NaOH şi reprecipitări cu acid acetic glacial. Soluţia de ligand a fost obţinută prin dizolvarea la cald a ditiolului proaspăt preparat în cantitate minimă de DMFA.

Aparatura folosită:

Aparat Specord IR-75, Zeiss-Jena pentru trasarea spectrelor în IR, în pastile de KBr; aparat Specord UV-VIZ, Zeiss-Jena pentru determinarea spectrelor electronice în domeniile ultraviolet şi vizibil; conductometru de tip Radelkis OK-102 pentru obţinerea datelor de conductibilitate electrică molară.

Metoda de obţinere a complecşilor micşti este similară cu aceea de obţinere a complecşilor simpli corespunzători [6,7], cu deosebirea că soluţia, care conţine ionul metalului generator de complex, se obţine prin dizolvarea cantităţii corespunzătoare de sare în soluţie de NH_3, 25% [9].

Rezultate şi discuţii

Detaliile preparative şi analiza chimică elementară a complecşilor micşti obţinuţi sunt prezentate în tabelul 1 şi permit încadrarea acestora în formula generală $[M(NH_3)_2L]$. O asemenea formulare este posibilă numai dacă ditiolul funcţionează ca ligand bidentat, participând la formarea complecşilor ca dianion de ditiolat, amoniacul ca moleculă neutră legată coordonativ, iar ionii metalici de cupru şi nichel au starea de oxidare +2.

Valorile conductivităţilor electrice molare prezentate în tabelul 1 confirmă formularea combinaţiilor complexe, corespunzând unor neelectroliţi.

Datele spectrale din domeniile ultraviolet şi vizibil prezentate în tabelul 2 permit concluzii privitoare la simetria spaţială a complecşilor micşti obţinuţi.

Tabelul 3

FRECVENȚELE CARACTERISTICE ÎN IR ALE COMPLECȘILOR MICȘTI DE Cu(II) ȘI Ni(II) (cm^{-1})

Benzi de absorbție / complexul	νNH	νSH	νC=C de schelet	νC-N νC=N	νC-H de def. în plan	γ2CH legănare în plan	γ4CH legănare în plan	νC-S
$[Cu(NH_3)_2L]$	3490 i.	2310 u. slab	1580 i. 1125 i.	1233 m.	1045 s.	830 s.	765 m.	685 u.
$[Ni(NH_3)_2L]$	3475 i.	2315 u. slab	1600 i. 1125 i.	1245 m.	1060 s.	840 s.	785 m.	670 u.

Maximele de absorbție de la 34500 cm^{-1}, 26000 cm^{-1} și 22800 cm^{-1} prezente în spectrul complexului mixt de Cu(II) cu amoniacul și 5,6-ditio-7,8-benzofenazina ca liganzi, corespund ca valoare cu maximele de absorbție prezente în spectrul electronic al ionului complex $[CuL_2]^{2-}$ cu structură plan-pătrată [6], dar sunt mai intense decât acestea. Asemănarea spectrelor electronice ale celor doi complecși, simplu și respectiv mixt corespunzător, este o dovadă a identității structurale a celor doi compuși.

Maximul de absorbție intens de la 34500 cm^{-1} se atribuie unei tranziții de transfer de sarcină tip metal → ligand ($M \rightarrow L$) ($\sigma^* \rightarrow \pi^*$), pe când maximele de la 26000 cm^{-1} și 22800 cm^{-1} din domeniul vizibil mai puțin intense, se atribuie unor tranziții de transfer de sarcină de tip ligand → metal ($L \rightarrow M$). Ele sunt în acord cu o stare fundamentală de dublet ... $(\pi_2)^2(\pi_1)^2(\sigma^*)=^2A_g$.

În complexul mixt de Ni(II), maximele de absorbție de la 23200 cm^{-1} și 26000 cm^{-1} sunt apropiate ca valoare cu maximele de absorbție prezente în același domeniu în spectrul complexului simplu corespunzător [7].

Banda de absorbție intensă de la 26000 cm^{-1} este atribuită unei tranziții de transfer de sarcină de tip $L \rightarrow M$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$; $^1B_{2u}$ [$L(\pi) \rightarrow M$], iar cea de la 23200 cm^{-1}, unei tranziții de transfer de sarcină $M \rightarrow L$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$

În spectrul complexului mixt este prezent un maxim de absorbție de la 17400 cm^{-1}, care este atribuit unei tranziții electronice de tip $d \rightarrow d$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}(xz \rightarrow xy)$.

Creșterea intensității maximelor de absorbție din spectrele electronice ale complecșilor micști $[Cu(NH_3)_2L]$ și $[Ni(NH_3)_2L]$ se atribuie contribuției la absorbție a moleculelor de amoniac prezente în structura acestor complecși.

Stabilirea modului în care cei doi liganzi -NH_3 și 5,6-ditio-7,8-benzofenazina - se coordinează la ionul metalic central de Cu(II) și Ni(II) s-a făcut pe baza datelor rezultate din analiza spectrelor în IR ale complecșilor micști obținuți. Frecvențele de vibrație caracteristice prezente în aceste spectre se prezintă în tabelul 3.

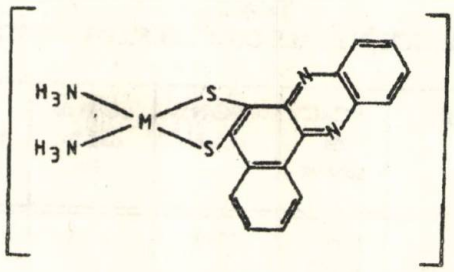
În literatura de specialitate, coordinarea 5,6-ditio-7,8-benzofenazinei la ionii metalici de Cu(II) și Ni(II) prin intermediul celor doi atomi de sulf ai grupărilor SH - aflate în poziție *orto* în molecula acestui ligand bidentat - este bine dovedită [5].

Pentru complecșii micști de Cu(II) și Ni(II) dovada unei astfel de coordinări constă în faptul că frecvențele caracteristice de vibrație ale grupelor SH, care în spectrul ligandului liber apar sub forma unor umeri la 2450 cm^{-1} și respectiv 2390 cm^{-1}, în spectrele IR ale complecșilor micști apar modificate sub forma unor umeri alungiți și slabi și anume la 2310 cm^{-1} (pentru complexul mixt de Cu(II)) și la 2315 cm^{-1} (pentru cel de Ni(II)).

În plus, în spectrele complecșilor micști sunt prezente noi frecvențe de vibrație caracteristice la 3490 cm^{-1} (pentru complexul de Cu(II)) și la 3475 cm^{-1} (pentru cel de Ni(II)), atribuite vibrației legăturilor NH din moleculele de NH_3 prezente în structura complecșilor micști, frecvențe care lipsesc din spectrele complecșilor simpli [6, 7]. De asemenea, modificarea frecvențelor de vibrație a legăturilor C-S în spectrele IR ale complecșilor micști față de poziția și intensitatea lor din spectrul IR al ligandului liber, este încă o dovadă a coordinării ditiolului la ionii metalici de Cu^{2+} și Ni^{2+} prin cei doi atomi de S ai grupelor SH aflate în poziție *orto* în molecula de ligand.

Corelarea datelor obținute din analizele chimice și fizico-chimice permite atribuirea următoarei formule structurale pentru combinațiile complexe obținute, în care *M* este Cu și respectiv Ni:

Rezultă că în complecșii micști, cuprul și nichelul au valența +2, ditiolul participă la formarea complecșilor ca dianion al ditiolului, iar amoniacul sub formă de molecule neutre legate covalent-coordinativ de ionul metalic central.



Complecşii micşti sintetizaţi au fost utilizaţi în practică pentru realizarea a doi senzori electrochimici în vederea determinării potenţiometrice directe a cuprului şi nichelului [9].

Concluzii

În această lucrare sunt prezentate sintezele şi determinările experimentale necesare pentru obţinerea şi caracterizarea combinaţiilor complexe pe care le formează Cu(II) şi Ni(II) cu doi liganzi diferiţi - NH_3 şi 5,6-ditio-7,8-benzofenazina.

Rezultatele experimentale obţinute din analiza elementară a complecşilor micşti preparaţi, precum şi cele bazate pe determinările conductometrice, ale punctelor de topire, realizarea spectrelor în UV-VIS şi IR, au permis stabilirea participării cuprului şi nichelului sub formă de ioni divalenţi stabili la formarea combinaţiilor complexe, ale ditiolului sub forma bidentată, având ca atomi donori atomii de sulf, iar a amoniacului sub formă de molecule neutre legate coordinativ.

Pe baza acestor date complecşii micşti de Cu(II) şi Ni(II) se formulează ca $[M(NH_3)_2L]$, având structură plan-pătrată ca şi cei simpli corespunzători, insolubili în apă, dar solubili în nitrobenzen, ceea ce a făcut posibilă utilizarea lor pentru realizarea de electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă.

Bibliografie

1. AGARWAL, S.K. şi KUMAR, D., Rev. Roum. Chim., **37**, 1992, p. 685
2. JOHN, E., Rev. Roum. Chim., **37**, 1992, p. 317
3. PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Analele Univ. Craiova, Chim., **21**, 1993, p. 55
4. PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, 1994, p. 511
5. MUREŞAN, N., Teză de doctorat, Institutul Politehnic, Bucureşti, 1975
6. MUREŞAN, N. şi MUREŞAN, V., Lucrările I-lui Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 1978, 6B, S7
7. NEGOIU, D., MUREŞAN, N. şi MUREŞAN, V., Rev. Roum. Chim., **24**, 1978, p. 125
8. PLENICEANU, M., Teză de doctorat, Institutul Politehnic, Bucureşti, 1986
9. LUCA, C., PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Rev. Chim., (Bucureşti), **43**, 1992, p. 64

Intrat în redacţie : 10 XI 1994

MARIANA GHINERARU
MIRCEA MOLDOVEANU

Determinarea unor impurităţi metalice în indiu de înaltă puritate prin spectrometrie de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv

C.Z.: 546.68:543.42

The paper presents a rapid and efficient method for the determination of some impurities (i.e. Ag, Al, As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, Te, Zn) in the high purity metallic indium used in the synthesis of some A(III) B(V)-type semiconductor compounds. The determinations were performed by atomic emission spectrography in the inductively coupled plasma (ICP-AES).

Alături de utilizările deja cunoscute ale indiului în industria aviatică şi de automobile, în industria electrotehnică şi electronică, în ultimii ani a crescut în mod deosebit interesul privind posibilităţile folosirii sale în tehnica semiconductorilor. De aceea au crescut şi exigenţele în privinţa purităţii indiului.

Indiul metalic, obţinut din produsele secundare de la prelucrarea metalelor neferoase, conţine de obicei ca impurităţi Cd, Sn, Pb, Fe, Zn, Cu, Ni, Ag, care sunt deranjante în cazul utilizării indiului în tehnica semiconductorilor.

Analiza prin spectrografie de emisie a permis obţinerea unor limite de detecţie cuprinse între $1 \cdot 10^{-3}$% pentru Ca, Ag, Al, Mg şi Si şi $1 \cdot 10^{-4}$% pentru Cu şi Fe [1]. O oarecare îmbunătăţire a intensităţii liniilor spectrale în special pentru Al, Sn, Cu, Ag şi Bi a fost obţinută prin impregnarea electrozilor cu un fluoropolimer [2].

Coborârea limitelor de detecţie până la $1 \cdot 10^{-6}$% pentru Pb, Cd şi Cu se poate face prin extragerea indiului cu eter diizopropilic din soluţie bromhidrică şi determinarea impurităţilor prin metoda de polarografiere cu amalgam, cu depunere pe picătura staţionară de mercur [2, 3, 4]. Prin extragerea macrocomponentei din soluţii bromhidrice cu eter dietilic şi folosirea metodei spectrale de analiză se pot obţine limite de detecţie cuprinse între 10^{-4}%-10^{-6}% pentru Ag, Al, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn [5, 6, 7]. Metodele de concentrare a impurităţilor prin extracţia macrocomponentei necesită compuşi organici de extracţie care trebuie purificaţi suplimentar şi este, ca de altfel mai toate metodele de extracţie. o metodă laborioasă şi pasibilă de contaminări datorate numărului mare de operaţii de prelucrare a probei.

Pornind de la aceste considerente şi având în vedere şi faptul că numărul de impurităţi ce trebuie determinate în indiul produs de "MATPUR" S.A. este relativ mare, s-a abordat determinarea acestora prin metoda spectrografiei de emisie în plasma cuplată inductiv.

Partea experimentală

Principiul metodei

Spectrografia de emisie în plasma cuplată inductiv are limite de detecţie bune pentru majoritatea impurităţilor deranjante din indiu şi este o metodă destul de rapidă de determinare a acestora.

Spectrometria de emisie în plasma cuplată inductiv se bazează pe existenţa proporţionalităţii între concentraţia elementului de determinat şi semnalul optic care, după convertire, amplificare şi prelucrare digitală, este direct accesibil analistului.

Sunt prezentate în continuare câteva din avantajele metodei ICP-AES:

- linearitatea remarcabilă (4-5 ordine de mărime) datorată traseului optic scurt;

Chim. MARIANA GHINERARU, chim. MIRCEA MOLDOVEANU, "MATPUR" S.A., Bucureşti

- limite de detecţie scăzute (de ordinul zecilor de ppb în soluţie), datorate temperaturii mari (8000-10000°K), care produce o excitare puternică, precum şi timpului de rezidenţă mare a aerosolului în zona de excitare;
- interferenţe chimice relativ scăzute, datorită temperaturii mari a plasmei, care permite disocierea combinaţiilor foarte stabile termic;
- interferenţe de ionizare reduse.

S-a utilizat metoda adaosurilor standard, înregistrându-se atât spectrul probei, cât şi cel al probei cu adaos. Prin compararea spectrelor se determină concentraţia necunoscută de impuritate. De asemenea, s-a înregistrat spectrul unei soluţii apoase conţinând aceleaşi adaosuri ca şi proba, în vederea stabilirii influenţei matricei asupra semnalelor înregistrate.

Modul de lucru

Alegerea parametrilor experimentali ai aparatului prezintă o importanţă deosebită în reuşita analizei. Prezentarea acestora este dată în tabelul 1.

Selectarea lungimilor de undă este de importanţă majoră în analiza prin spectrometrie a ICP; ea urmăreşte evitarea pe cât posibil a interferenţelor spectrale, precum şi alegerea lungimilor de undă de sensibilitate maximă. Pentru aceasta s-au folosit tabelele Baird pentru ICP [9] şi tabelele Zaidel pentru spectrometria de emisie [10].

La alegerea lungimilor de undă se poate întâmpla ca sensibilitatea să fie sacrificată în vederea evitării interferenţei spectrale; la determinarea impurităţilor metalice în indiu acest lucru se întâmplă frecvent, deoarece indiul emite la aceeaşi lungime de undă la care sensibilitatea este maximă pentru un element de determinat. Se poate da un singur exemplu în acest sens şi anume acela al argintului. Cea mai sensibilă linie a argintului în ICP este Ag(I) la lungimea de undă 328,068 nm cu o limită de detecţie de 0,007 ppm; dar la 328,069 nm emite slab şi indiul, care este majoritar în probă. De aceea se renunţă la această lungime de undă şi se alege următoarea, 338,289 nm, care are o limită de detecţie de două ori mai slabă, 0,013 ppm, dar care nu este interferată de elementul majoritar. Situaţii similare se întâlnesc în cazul nichelului, aurului şi fierului.

În tabelul 2 sunt prezentate lungimile de undă alese (λ), ferestrele de baleiere (w) precum şi timpul de integrare pe punct (t).

Dizolvarea indiului metalic

Într-un pahar de cuarţ se dizolvă circa 3 g de indiu metalic, adăugând treptat circa 11 ml de apă regală şi încălzind uşor. După aproximativ 3 h dizolvarea este completă. Se lasă să se răcească şi se aduce la balon cotat de 100 ml cu apă deionizată şi apoi distilată în cuarţ. Se folosesc acizi Merck de puritate analitică.

Prepararea adaosurilor standard atât pentru matricea de indiu, cât şi pentru soluţia apoasă lipsită de matrice, se face folosind soluţii standard Merck de 1000 ppm pentru elementele de determinat. Acestea se folosesc ca atare ori sunt diluate în funcţie de adaosul ce urmează a fi efectuat. Astfel, pentru Sn, As, Te şi Pb s-au folosit soluţiile de 1000 ppm, iar pentru restul elementelor s-au folosit soluţii de 100 ppm. Adaosurile au fost făcute cu micropipeta la balon cotat de 25 ml. Mărimea adaosurilor este în funcţie de sensibilitatea de determinare a fiecărui element în parte. Astfel, pentru Zn, Cd, Ni, Fe, Cu şi Ag, adaosul a fost de 1 ppm pentru fiecare în parte, pentru Sn, Pb şi Al de 2 ppm, iar pentru As şi Te, care au sensibilităţi mai scăzute, adaosul a fost de câte 5 ppm.

Aşa cum s-a arătat, au fost înregistrate spectrele matricei de indiu, ale matricei cu adaos şi, de asemenea, ale soluţiei apoase cu adaosuri egale cu cele ale matricei cu adaos. Prin compararea spectrelor s-au stabilit limitele de detecţie şi influenţa matricei de indiu asupra intensităţii semnalului dat de impuritate.

Rezultate şi discuţii

Influenţa matricei de indiu asupra intensităţii impurităţilor

Spectrografia de emisie cu plasma cuplată inductiv este în general liberă de interferenţe chimice datorită temperaturii ridicate şi densităţii mari de electroni din plasmă. Totuşi, lucrând cu cantităţi mari de matrice, apare o oarecare interferenţă.

Pentru a evalua influenţa matricei de indiu au fost preparate două soluţii cu aceleaşi cantităţi de impurităţi, una din ele conţinând şi 3% indiu (aşa cum s-a menţionat şi la prepararea probelor). Intensităţile liniilor obţinute pentru cele două soluţii în condiţii identice de lucru au fost comparate şi s-a observat că matricea provoacă o scădere a intensităţii liniilor spectrale ale impurităţilor, ilustrată în tabelul 3. Acesta este şi motivul pentru care s-a ales ca metodă de lucru metoda adaosurilor standard.

Tabelul 1

CONDIȚII DE OPERARE ALE SPECTROMETRULUI ICP PLASMATEST SYSTEM M75V LIVRAT DE FIRMA LABTEST Ltd.

Generator de radiofrecvență	40,68 MHz, 600 W, raport curent anodic/curent de grilă 420/120
Rețea de difracție	1800 linii/mm
Torța de cuarț	3 tuburi concentrice
Bobina de inducție de cupru cu înălțime de observare a semnalului optic	4 spire 2 mm deasupra bobinei
Debit Ar probă	0,2 l/min
Debit Ar plasmă	8,5 l/min
Debit Ar auxiliar	1,0 l/min
Debit Ar purjă (pentru determinări în domeniul UV)	1,5 l/min
Nebulizator GMK	presiune 3,5 bar
Pompă peristaltică Gilson cu 10 role	viteză de introducere a probei corespunzătoare la 600 diviziuni
Prelucrare date pe calculator	compatibil IBM PC- XT

Tabelul 2

LUNGIMILE DE UNDĂ ANALITICE PENTRU ELEMENTELE LUATE ÎN STUDIU

Element	λ, nm	w, nm	t, ds
Sn	189,980	0,2	0,3
As	193,696	0,2	0,3
Zn	213,856	0,2	0,3
Cd	214,438		
Te	214,281		
*(Cd, Te)	213,320	0,4	0,3
Pb	220,353	0,2	0,3
Ni	231,604	0,2	0,3
Fe	238,204	0,2	0,3
Cu	324,204	0,2	0,3
Ag	338,289	0,2	0,3
Al	396,152	0,2	0,3

* Cd și Te au fost înregistrate într-o singură fereastră datorită lungimilor de undă apropiate care au permis aceasta

Limitele de detecție

De obicei, limita de detecție poate fi definită ca o concentrație a analitului care produce un semnal de două sau de trei ori mai mare decât deviația standard a fluctuațiilor zgomotului de fond. Ea este dependentă de foarte mulți factori ca:tipul de plasmă și sistemul de nebulizare, stabilitatea spectrometrului, puterea de lucru a generatorului de radiofrecvență, debitele de argon, înălțimea de observare în plasmă, debitul probei, liniile spectrale utilizate, timpul de integrare, matrice etc.

În această lucrare limitele de detecție au fost apreciate ca fiind de trei ori deviația standard a fluctuațiilor zgomotului de fond (3RSD). De asemenea, s-a făcut și o evaluare vizuală a limitelor de detecție (ca diferența de impulsuri clar vizibilă pe spectru și detectabilă), care corespunde cu cele determinate ca 3RSD).

În tabelul 4 sunt prezentate valorile limitelor de detecție ale impurităților analizate în indiu metalic.

Tabelul 3

INFLUENȚA MATRICEI DE INDIU 3% ASUPRA INTENSITĂȚII LINIILOR SPECTRALE ALE IMPURITĂȚILOR

Element	$I_{et\ aq}$	$I_{et\ m}$	Aten.	Element	$I_{et\ aq}$	$I_{et\ m}$	Aten.
Sn	11	13	1,30	As	23	20	0,87
Zn	567	442	0,78	Cd	765	570	0,75
Te	140	113	0,81	Pb	116	82	0,71
Ni	350	250	0,71	Fe	1048	778	0,74
Cu	958	762	0,80	Ag	454	352	0,78
Al	851	709	0,83				

$I_{et\ aq}$ - intensitatea etalonului apos;
$I_{et\ m}$ - *intensitatea etalonului cu matrice 3% In;*
Aten. - atenuarea semnalului

Tabelul 4

LIMITELE DE DETECȚIE ÎN INDIU

Element	l.d., ppm	Element	l.d., ppm
Ag	0,5	Ni	1,8
Al	0,8	Pb	5,8
As	26	Sn	9
Cd	0,6	Te	18
Cu	0,4	Zn	0,7
Fe	0,2		

Concluzii

Rezultatele prezentate demonstrează că spectrografia de emisie cu plasmă cuplată inductiv este o metodă potrivită pentru determinarea a 11 impurități în indiu metalic. Limitele de detecție sunt cuprinse între 0,2 și 1,8 ppm cu excepția As, Sn, Pb și Te, care au limite de detecție mai slabe. Totuși metoda este preferabilă datorită timpului scurt de analiză și evitării eventualelor contaminări.

Prezența matricei duce la atenuarea intensității semnalului analitic, motiv pentru care se impune folosirea metodei adaosurilor standard. Interferența spectrală se poate evita prin folosirea liniilor mai puțin sensibile.

Bibliografie

1. CRAIU, V. și SLIVNEANU, I., Proces tehnologic pilot - Materiale de înaltă puritate pentru industria electronică, 1967
2. YANG TIEGANG și Fenxi Huaxue, **10**, nr. 7, 1982, p. 420
3. SINIAKOVA, S.I., DUDAREVA, A.G., MARKOVA, I.V. și TALALAEVA, I.N., Metodi analiza himiceskih reactivov i preparatov, IREA, nr. 5-6, 1963, p. 58
4. NISIMURA, K. și IMAN, T., Japan Analyst, **13**, 1964, p. 423
5. ZAHAROV, M.S., STROMBERG, A.G., MESEAT, N.A. și KAPLIN, A.A., Tezisi docladov Soves. po analit. himii poluprovodnicovih materialov, Chișinău, 11-15 nov. 1965, p. 29
6. CĂLDĂRARU, H., Rev. Chim. (București), **14**, 1963, p. 39
7. GORIUSINA, V.G. și NOTKINA, M.A., Metodi opredelenia i analiza redkih elementov, Izd. AN SSSR, 1961, p. 230
8. NEDLER, V.V., BRODSKAIA, B.D. și NOTKINA, M.A., Metodi analiza vescestv visokoi cistoti, Izd. Nauka, 1965, p. 207
9. ***, Wavenlength table for inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, BAIRD
10. ZAIDEL, A.N., Tablity spectralnyh linii, Izd. Nauka, Moscova, Leningrad, 1952

Intrat în redacție : 5 VIII 1992

ANTON COMEŞ
ŞTEFAN IVĂŞCAN
MARIA APOSTOLESCU

Contribuţii privind coroziunea sulfurică a preîncălzitoarelor de aer regenerative din cadrul centralei termoelectrice "Palas" Constanţa

C.Z.: 620.193.56

An analysis, from the thermodynamical point of view pf the PAR type metallic heat exchanger, by assuming a number of chemical reactions possible to develop under the exploitation condition of the thermoenergetical system is reported in the paper. The calculated thermodynamic values for the advanced reactions, as well as the physico-chemical data concerning the stability of reaction products, allowed the reduction to a restricted number of the assumed reactions to be used in elaborating a corrosion mechanism, which has been checked by means of the analyses carried out on both reactants and corrosion products.

Energia, electrică sau termică, necesară activităţii industriale şi vieţii sociale în general, se obţine, într-o mare măsură, prin centralele termoelectrice, folosind pentru aceasta combustibili a căror stare de agregare, compoziţie şi regim de ardere influenţează hotărâtor randamentele termoenergetice şi durata de exploatare a instalaţiilor. În cazul unei funcţionări defectuoase, cu întreruperi dese, randamentele sunt mici, timpii de exploatare scăzuţi, cheltuielile pentru întreţinerea şi exploatarea normală a instalaţiilor devin nepermis de mari, determinând creşteri corespunzătoare ale costurilor energiei furnizate.

Una din cauzele principale, care poate avea asemenea urmări, constă în apariţia şi dezvoltarea unor procese de coroziune nedorite, determinate, pe de o parte, de caracterul termodinamic instabil al metalului însuşi folosit la construcţia unor agregate (oţelul-carbon), iar pe de altă parte, de gazele de ardere rezultate la arderea combustibilului folosit, în compoziţia căruia se află, în proporţii variabile, compuşi ai sulfului.

Suprafeţele metalice din cadrul instalaţiilor termoenergetice cele mai expuse acţiunii de degradare prin coroziune sunt preîncălzitoarele de aer regenerative (PAR). Un atare utilaj, la construcţia căruia se foloseşte oţelul-carbon (OL37), se compune dintr-un rotor în interiorul căruia se află un mare număr de plăci fixate paralel cu axul de rotaţie şi între care se află canalele prin care circulă, alternativ, aerul necesar arderii combustibilului şi gazele de ardere evacuate (zona rece şi respectiv zona caldă a PAR). În aceste zone, în timpul funcţionării apar condiţii necesare pentru desfăşurarea reacţiilor de coroziune, pentru transformarea dioxidului de sulf şi trioxidului de sulf prezente în gazele de ardere, în acid sulfuric. Ca urmare, în ambele zone ale PAR se dezvoltă, în timp, aşa-numita coroziune sulfurică de joasă temperatură, cu toate consecinţele sale negative asupra funcţionării normale a utilajelor şi echipamentelor termoenergetice concretizate printre altele printr-o creştere accentuată a cheltuielilor necesare reparaţiilor şi înlocuirii componentelor degradate. [1]

Cercetările privind coroziunea unui asemenea sistem deosebit de complex, o parte cuprinse în această lucrare, au ca scop elaborarea, în final, a unei (unor) soluţii de protecţie anticorozivă aplicabilă industrial, bazată pe o analiză termodinamică a reacţiilor propuse a avea loc în zonele PAR şi pe un mecanism de coroziune rezultat din această analiză.

Ing. ANTON COMEŞ , Termocentrala "Palas" Constanţa, prof. dr. ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, prof.dr.ing. MARIA APOSTOLESCU, Institutul Politehnic, Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

REACȚIILE PROBABILE DIN PAR

Nr. crt.	Reacția	$\Delta_R H^0_T$, Kj		$\Delta_R H^0_T$, j	
		298 K	598 K	298 K	598 K
1	$SO_2+1/2O_2=SO_3$	-98,30	-97,85	-70,20	-41,60
2	$SO_3+H_2O=H_2SO_4$	-174,3	-161,3	-88,60	-10,60
3	$Fe+1/2O_2=FeO$	-266,9	-264,4	-245,9	-225,7
4	$2Fe+3O_2=Fe_2O_3$	-822,5	-815,8	-740,7	-660,5
5	$3Fe+2O_2=Fe_3O_4$	-1116	-1105	-1013	-931,0
6	$Fe+2H_2O=Fe(OH)_2+H_2$	-85,00	-84,80	-22,88	+19,14
7	$Fe+H_2O=FeO+H_2$	-21,10	-19,90	-17,40	-11,87
8	$4Fe+1/2N_2=Fe_4N$	-10,70	-10,83	+3,560	+17,48
9	$Fe+CO_2=FeO+CO$	+15,09	+18,43	+8,970	+1,200
10	$Fe+CO_2+H_2O=FeCO_3+H_2$	-112,1	-105,3	-50,71	+9,710
11	$Fe+SO_2+O_2=FeSO_4$	-625,7	-626,2	-524,0	-403,2
12	$Fe+H_2SO_4+1/2O_2=FeSO_4+H_2O$	-353,1	-367,5	-355,9	-253,4
13	$2FeO+1/2O_2=Fe_2O_3$	-288,4	-286,3	-248,4	-208,1
14	$FeO+CO_2=FeCO_3$	-86,90	-85,10	-33,90	+18,73
15	$FeO+SO_2+1/2O_2=FeSO_4$	-358,8	-361,8	-269,4	-177,3
16	$FeO+H_2SO_4=FeSO_4+H_2O$	-86,20	-102,4	-62,40	-73,20
17	$Fe_2O_3+2CO_2=2FeCO_3+1/2O_2$	+115,4	+113,2	+182,9	+247,7
18	$Fe_2O_3+2SO_2+1/2O_2=2FeSO_4$	-429,2	-436,9	-257,0	-79,70
19	$Fe_2O_3+3H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+3H_2O$	-53,30	-93,00	-920,0	-1465
20	$Fe_3O_4+3H_2SO_4=FeSO_4+3H_2O+1/2O_2$	+56,70	+4,200	-24,80	-87,30
21	$FeCO_3+H_2SO_4=FeSO_4+H_2O+CO_2$	+0,200	-11,60	-77,30	-145,8
22	$4FeSO_4+4H_2O+O_2=Fe_2O_3+4H_2SO_4$	-340,0	-272,0	-134,7	+45,65
23	$4FeCO_3+6H_2O+O_2=2Fe_2O_3+3H_2O+4CO_2$	+1115	-1888	+1321	+1607
24	$Fe+H_2SO_4=FeSO_4+H_2$	-111,3	-122,3	-126,5	-137,5
25	$Fe_3O_4+4H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+FeSO_4+4H_2O$	-112,6	-108,3	-121,0	-187,6

Analiza termodinamică a reacțiilor propuse a avea loc în zonele PAR

Sistemul de coroziune, alcătuit din trei faze: o fază solidă - oțelul OL37 - și două faze gazoase - aerul și gazele de ardere - în condițiile funcționării PAR, este foarte complex. Ținând cont de această complexitate, se poate presupune că ar fi posibil să aibă loc un număr mare de reacții chimice, atât în fază gazoasă, cât și la suprafața metalică, care sunt prezentate în tabelul 1 (nu sunt cuprinse și reacțiile de hidratare a produșilor de coroziune, care sunt de regulă spontane).

Calculele termodinamice efectuate asupra reacțiilor chimice presupuse [3, 4, 5], permit evidențierea, prin valorile entalpiei libere de reacție, a caracterului spontan al unora dintre ele și implicit identificarea acelora care se desfășoară cu o viteză suficient de mare și care constituie efectiv procesul de

coroziune a masei metalice schimbătoare de căldură. Valorile entalpiilor libere de reacţie rezultate din calcule termodinamice arată imposibilitatea desfăşurării unora dintre reacţiile presupuse. Astfel pentru un număr de opt reacţii (6, 8, 9, 10, 14, 17, 22, 23 - din tabelul 1), valorile entalpiilor libere de reacţie sunt pozitive şi ca urmare ele nu se pot desfăşura spontan. De asemenea, şi reacţia (21) trebuie eliminată, deoarece formarea carbonatului de fier (reactant în reacţia menţionată) nu este posibilă termodinamic.

Sistemul celor 16 reacţii rămase în studiu, posibile a se desfăşura din punct de vedere termodinamic, poate fi simplificat, în continuare, dacă se ia în consideraţie stabilitatea produşilor de reacţie (coroziune). Astfel, folosind date din literatură [2, 4, 5] referitoare la stabilitatea termodinamică a compuşilor fierului, precum şi faptul că reacţia (1) este iniţiată, practic, chiar în focar, în timpul arderii combustibilului (păcură), încă un număr de 11 reacţii pot fi eliminate. Ca urmare, din sistemul celor 25 reacţii presupuse iniţial, în urma acestor analize rămân doar cinci (2, 4, 11, 12, 19), care se desfăşoară cu prioritate în condiţiile funcţionării PAR (adică trecerea alternativă a sectoarelor rotorului prin zona de gaze de ardere - zona caldă şi zona de aer - zona rece) şi care determină degradarea prin coroziune a masei metalice schimbătoare de căldură.

Astfel în zona caldă în prezenţa oxigenului şi a vaporilor de apă pe suprafaţa tablei de oţel au loc reacţiile (4 şi 11):

$$2Fe+3/2O_2=Fe_2O_3$$

care, în urma hidratării, se transformă în rugină (FeOOH), conform reacţiei:

$$Fe_2O_3+H_2O=2FeOOH \text{ (rugina)}$$

respectiv:

$$Fe+SO_2+O_2=FeSO_4$$

cu participarea SO_2 netransformat în SO_3, (reacţia 1).

În zona rece, temperatura fiind mai scăzută, la atingerea punctului de rouă acidă, are loc absorbţia SO_3 în filmul de lichid condensat pe suprafaţa metalică cu formarea acidului sulfuric (reacţia 2) şi mai departe transformarea fierului, oxizilor de fier hidrataţi sau nehidrataţi în sulfaţi de fier, reacţiile (11, 12 şi 19). Coroziunea fierului în zonele PAR, schematic, se prezintă astfel:

Fe

Zona caldă — gaze (O_2, H_2O vapori, SO_2 netransformat în SO_3)

$2Fe+3/2O_2=Fe_2O_3+H_2O=2FeOOH$ (rugina)

$Fe+SO_2+O_2=FeSO_4$

Punct de rouă acidă

Zona rece

$SO_2+1/2O_2=SO_3$

$SO_3+H_2O=H_2SO_4$

$Fe_2O_3+3H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+3H_2O$

$Fe+H_2SO_4+1/2O_2=FeSO_4+H_2O$

$Fe+SO_2+O_2=FeSO_4$

Toate aceste reacţii, care au ca efect degradarea masei metalice schimbătoare de căldură, se desfăşoară simultan în faza gazoasă sau la suprafaţa de schimb de căldură. În condiţiile funcţionării PAR (temperatură, debit mare de aer, gaze de ardere etc.) este extrem de dificil a stabili care dintre aceste reacţii are viteza determinantă pentru procesul global de coroziune.

Verificarea mecanismului global de coroziune propus

Mecanismul de coroziune a fost verificat cu ajutorul datelor experimentale furnizate de analiza chimică a produselor prelevate din instalaţia termoenergetică în funcţiune. Astfel, au fost analizate: aerul introdus pentru ardere, gazele de ardere la intrarea şi ieşirea din PAR, produşii de coroziune rezultaţi, precum şi apa de la spălarea canalelor de trecere a gazelor şi aerului [6, 7]. O parte din datele experimentale obţinute sunt prezentate în tabelele 2-5.

Acumularea depunerilor de pe suprafaţa plăcilor metalice de schimb de căldură din componenţa PAR determină un proces de colmatare a canalelor dintre ele. Ca urmare, apar dificultăţi la trecerea curentului de aer, respectiv de gaz, concretizate printr-o cădere de presiune (Δp) la nivelul PAR. Aceasta determină, obligatoriu, scăderea sarcinii cazanului din componenţa instalaţiei termoenergetice. Periodic, înlăturarea acestor acumulări se realizează prin suflarea cu abur, sau prin spălarea cu jet de apă alcalinizată.

Datele experimentale prezentate în tabelele 3 şi 4 sunt prelevate după 1464 h de funcţionare a sistemului termoenergetic, timp în care s-a folosit un combustibil conţinând între 2,3 şi 3,5% sulf.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA GAZELOR DE ARDERE

Sarcina cazan, t/h	%, S în păcură	Compoziția gazelor la intrarea în PAR				Compoziția gazelor la ieșirea din PAR			
		CO_2, %	O_2, %	SO_2, %	SO_3, ppm	CO_2, %	O_2, %	SO_2, %	SO_3, ppm
310	2,44	11,2	4,2	832	31	9,4	6,6	412	-
310	3,42	10,8	5,0	1196	44	7,4	7,2	414	-
313	3,12	11,4	5,2	916	39	9,2	7,4	316	-
321	2,30	10,8	4,6	840	33	7,6	7,2	308	-
330	2,96	10,6	5,0	1082	34	6,8	8,4	402	-
350	3,08	11,0	5,6	1116	47	9,8	7,0	402	-
360	312	11,8	5,2	1124	42	9,2	7,4	484	-
380	2,92	12,8	5,2	1046	36	9,4	7,6	466	-
380	3,22	12,8	5,0	1144	41	9,4	7,4	474	-

Tabelul 3

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRODUSELOR DE COROZIUNE

Componenți, %	Zona caldă a PAR			Zona rece a PAR		
	lângă ax	mijloc	periferie	lângă ax	mijloc	periferie
Fe_{total}	36,68	70,46	47,58	26,44	54,26	30,42
Fe^{2+}	16,44	46,58	34,92	22,16	40,08	26,84
Fe^{3+}	22,24	23,88	13,66	4,28	14,18	3,58
SO_4^{2-}	3,96	9,22	7,62	50,64	16,42	41,66

Tabelul 4

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRODUȘILOR DE COROZIUNE

Compoziția în compuși reali, %	Zona caldă			Zona rece		
	lângă ax	mijloc	periferie	lângă ax	mijloc	periferie
Fe ca oxizi de fier	35,41	75,23	41,3	-	56,7	12,5
$FeSO_4$	0,88	3,51	2,72	37,88	5,27	37,13
$Fe_2(SO_4)_3$	-	-	-	1,67	-	-
sulfați de K, Mg, Na	-	-	-	6,81	-	-

Tabelul 5

CARACTERISTICILE APEI DE SPĂLARE PAR

Parametru măsurat	Timpul de la începutul spălării, min						
	15	30	60	90	120	150	180
*p*H	1,5	1,6	2,5	3,0	3,3	5,2	6,2
Conductivitatea electrică µs/cm	60000	49200	18600	15200	9400	7300	3100
Sulfat SO_4^{2-}, mg/l	5091	4910	4200	3950	3410	2052	1680
Fe_{total}, mg/l	11600	10090	5006	2408	1504	1309	1106

Rezultatele obținute confirmă mecanismul procesului de coroziune propus. Astfel, fierul (Fe^{2+} sau Fe^{3+}) sub forma produsului de coroziune de culoare închisă, nu este uniform repartizat nici pe direcția razei rotorului și nici pe înălțimea plăcii, repartizarea depinzând de zona caldă sau rece a PAR.

În zona caldă, analizele atestă faptul că în porțiunea (aria) de lângă ax, produsul de coroziune conține 38,68% din cantitatea totală de fier, partea mediană 70,46%, iar cea periferică 47,58%. În zona rece a PAR procentele de fier din cantitatea totală, în succesiunea de mai sus, prezintă valorile următoare: 26,44%, respectiv 54,26%, iar la periferie 30,42% (tabelul 3). Compararea datelor experimentale evidențiază faptul că procesul de coroziune decurge mai intens în părțile mediane ale plăcii schimbătoare de căldură pe direcția razei rotorului, indiferent de zonă, caldă sau rece, față de coroziunea lângă ax sau periferică.

În zona caldă reacțiile chimice, ce au loc, duc la formarea oxizilor de fier (FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3) cu preponderență a oxidului în care fierul este sub formă trivalentă.

Existența ionilor SO_4^{2-} în zona caldă, cu valoarea maximă de 9,22%, în partea mediană a rotorului, s-ar putea explica prin formarea, în proporția corespunzătoare a sulfatului de fier (reacția 11) prin intermediul dioxidului de sulf netransformat în trioxid de sulf și a oxigenului (exces de aer) prezent în gazele de ardere.

În concluzie, se poate afirma că mecanismele de coroziune propuse pentru zona caldă a PAR sunt confirmate de datele experimentale obținute, având loc formarea cu precădere a oxizilor superiori de fier, în special în zonele mediane ale rotorului PAR și participarea mai puțin semnificativă a dioxidului de sulf la acest proces.

În partea inferioară a rotorului PAR, adică zona rece, datorită noilor condiții de temperatură, interacțiunea dintre faze: solid (metal) - gaze, determină apariția unei noi faze - faza lichidă de acid sulfuric - prin atingerea punctului de rouă acidă. Afirmația este susținută, în primul rând, de faptul că la ieșirea din PAR conținutul dioxidului de sulf în gaze este scăzut ca și absența totală a trioxidului de sulf în aceleași gaze evacuate. În al doilea rând mecanismul de coroziune propus este susținut și de conținutul ridicat în ioni SO_4^{2-} al depunerilor prelevate și analizate din această zonă rece, în special, de lângă axul rotorului și periferia acestuia: 50,64%, respectiv 41,66%. Calculele stoichiometrice arată că fierul este legat de ionul SO_4^{2-} sub formă de $FeSO_4$ în proporție de 38%, iar restul sub formă de $Fe_2(SO_4)_3$ în proporție de 2% în suprafața de lângă ax.

Cantitatea de ioni SO_4^{2-} de 6,81% nelegată de fier, sub formă de sulfat feros sau feric, prezentă în zona rece de lângă axul rotorului, ar putea exista sub formă de sulfat de Na, K sau Mg, deoarece acești ioni au fost evidențiați în depunerile analizate.

De asemenea, ionul SO_4^{2-} ar mai putea proveni și din reacția de hidroliză a sulfatului feros, reacție imposibilă în zona caldă, dar posibilă termodinamic în zona rece a PAR.

În restul zonei reci (lângă ax și periferie) ca și în toată zona caldă, ionul SO_4^{2-} aflându-se în cantitatea necesară formării sulfaților de fier (Fe^{2+}, Fe^{3+}), rezultă că fierul rămas se regăsește numai sub formă de oxid.

În concluzie, coroziunea masei metalice din componența PAR decurge diferit, în funcție de cele două zone: caldă și rece.

Concluzii

1. Se cercetează coroziunea sulfurică a schimbătoarelor de căldură metalice de tip PAR din componența instalațiilor termoenergetice, luând ca bază sistemul Me/gaze de ardere/aer.

2. Se analizează din punct de vedere termodinamic reacțiile posibile de a avea loc. Valorile calculate ale entalpiilor libere corespunzătoare, coroborate cu date privind stabilitatea produșilor de coroziune, arată că un număr de cinci reacții sunt determinabile pentru distrugerea prin coroziune a PAR.

3. Calculele termodinamice efectuate au permis să se elaboreze un mecanism de coroziune, care a fost verificat cu ajutorul datelor furnizate de analiza chimică a gazelor de ardere și a produșilor de coroziune.

Bibliografie

1. IVĂȘCAN, Ș. și COMEȘ, A.P., Energetica, **29**, nr. 20, 1981
2. COMEȘ, A.P., Cercetarea condițiilor de apariție a coroziunii în sistemele metalice de preîncălzire a aerului de tip PAR, (referat doctorat), Facultatea de Chimie Industrială, Iași, 1991
3. Manualul inginerului termotehnician, Ed. Tehnică, București, 1986
4. Calcule și probleme de chimie-fizică, II, Ed. Tehnică, București, 1962
5. PAVLOV, K.F., ș.a., Procese și aparate în ingineria chimică, Exerciții și probleme, Ed. Tehnică, București, 1981
6. LITEANU, C., Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969
7. POPA, G. și CROITORU, ., Chimie analitică cantitativă. Gravimetria, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971

Intrat în redacție : 21 XII 1994

Compuşi *parachinometanici* (X)

Formarea compuşilor *p*-QM-ici sau, mai ales, apariţia lor ca intermediari foarte reactivi este o problemă de evoluţie şi implicit de potenţial informaţional. Este o problemă de potenţial informaţional datorită faptului că întotdeauna în chimie (în speţă în cea organică) dacă un compus este foarte reactiv, el va avea posibilitatea de a urma un număr foarte mare de căi de reacţie. O asemenea situaţie este întâlnită de obicei în cadrul seriilor de compuşi, la primii termeni, cel mai reactiv fiind capul de serie, datorită unui efect de concentrare a informaţiei intrinseci într-un spaţiu material foarte mic, astfel încât densitatea informaţiei este deosebit de ridicată. Desigur acest lucru este aplicabil şi compuşilor *p*-QM-ici şi nu acest fapt merită să fie, deocamdată, investigat mai în detaliu. Importantă apare, din acest punct de vedere, traiectoria evolutivă a compuşilor de acest fel, sau, cu alte cuvinte, începutul metabolismului care include sinteza lor. La acest nivel ar putea fi surprinse unele direcţii de reacţie pe care ulterior evoluţia le-a eliminat din considerente de conduită evolutivă a speciei. În felul acesta vor putea fi înţelese mai bine atitudinile biosistemelor faţă de capacităţile de reacţie ale sistemelor chimice sau, altfel spus, va putea fi surprins procesul subordonării reactivităţii chimice necesităţilor metabolice ale respectivilor taxoni. Facem şi de această dată precizarea că o mai amplă corelare a observaţiei chimice cu principiile filetice dezvoltate de sistematică ar îmbunătăţi enorm demersurile noastre de interpretare a fenomenelor. În acest sens, concluziile noastre fiind uneori numai parţiale, ele se constituie de fapt într-un modest început, care este totodată şi o modestă invitaţie pentru colegii noştri taxonomişti. Aşa cum s-a putut observa deja, tratarea problemei compuşilor *p*-QM-ici a antrenat prin reflexie problema metabolismului compuşilor Ar-C_3-Ar din clasa flavani-antociani [1]. Mulţi alţi compuşi naturali ar mai fi putut fi luaţi în discuţie, dar timpul şi spaţiul de care dispunem nu ne permit să fim exhaustivi. Orice problemă cu adevărat importantă nu se încheie niciodată şi deci rămâne alternativa selectării, mai mult sau mai puţin inspirate, a unui exemplu ilustrativ. Asumându-ne aceste riscuri, am făcut alegerea menţionată. Aşa cum s-a putut observa din discuţiile precedente [2], una dintre caracteristicile absolute ale acestor compuşi este apartenenţa lor indiscutabilă şi foarte evidentă la metabolismul ternar (C, H, O), situaţie avantajoasă pentru observator, deoarece un asemenea metabolism este ceva mai puţin evoluat, putând fi mai uşor de studiat şi interpretat. De altfel, apropierea foarte pronunţată faţă de domeniul relativ mai cunoscut (şi deci accesibil) al chimiei organice constituie marele avantaj al orientării direcţiei noastre de studiu în această zonă metabolică. În fine, pentru a nu crea probleme inutile de interpretare, vom reformula concepţia noastră, conform căreia metabolismul a început prin a fi binar (C, H), a continuat prin a fi ternar (C, H, O) şi a sfârşit prin a fi cuaternar (C, H, O, N), aşa cum este el în zilele noastre. Indiscutabil, acesta este un punct de vedere global şi nu este corect să admitem, în temeiul unui raţionament inductiv, că în viitor se va adăuga un al cincilea element (S, P sau vreun altul). După o asemenea etapă de adiţii succesive de elemente principale, este posibil ca dezvoltarea să continue cu chestiunile de finete, adică după ce a fost stabilită cifra semnificativă, în mod foarte probabil va urma stabilirea zecimalelor. Acum sistemele vii îşi vor amplifica potenţialele informative şi vor deveni capabile de utilizarea şi a altor elemente (a celor mai grele de fapt), astfel încât structurile biosistemelor vor deveni încă şi mai complicate. Este foarte probabil ca direcţia viitoare a evoluţiei lor metabolice să fie cercetarea structurii elementelor cu structuri din ce în ce mai complicate. La început va fi similitudinea, apoi (vezi cazul S/Se) lucrurile vor merge în profunzime. Revenind la chestiunea compuşilor aleşi de noi, subliniem în mod cu totul deosebit faptul că este vorba de compuşi ternari care se găsesc într-un număr foarte mare de variante. Acest fapt ridică problema unei anumite evoluţii. De asemenea, din punct de vedere al repartiţiei lor în regnul vegetal, problemele nu sunt cu nimic mai puţin interesante. Şi acest lucru este valabil în două sensuri. O dată, din punctul de vedere al numărului de unităţi taxonomice în care se constată prezenţa lor. Asemenea compuşi se găsesc în taxoni inferiori, cum sunt unele ferigi, sau în anumite unităţi taxonomice cu evident caracter relict (cum ar fi Equisetum). În al doilea rând, este remarcabil faptul că indiferent de poziţia lor sistematică, diverşii taxoni conţin aceşti compuşi în organele lor de înmulţire. Asupra acestei repartiţii organo-specifice, în prezent nu putem să ne pronunţăm, cu atât mai mult cu cât una dintre proprietăţile cele mai caracteristice ale unor asemenea compuşi (culoarea pentru antociani) sunt foarte greu de înţeles în contextul prezenţei lor în anumite structuri cum ar fi, de exemplu, polenul. Într-o asemenea situaţie, efectul culorii este cu desăvârşire exclus de la vreo finalitate fiziologică, deoarece este bine cunoscut faptul că organul care etalează şi valorifică această proprietate este petala (al cărei rol este de mult jucat în situaţia în care granulul de polen a atins maturitatea). În aceste condiţii este dincolo de orice discuţie faptul că o altă proprietate, în afară de culoare, este cea fundamentală pentru rolul fiziologic principal al antocianilor. În raport cu această concluzie ar urma că, datorită importanţei acelei proprietăţi,

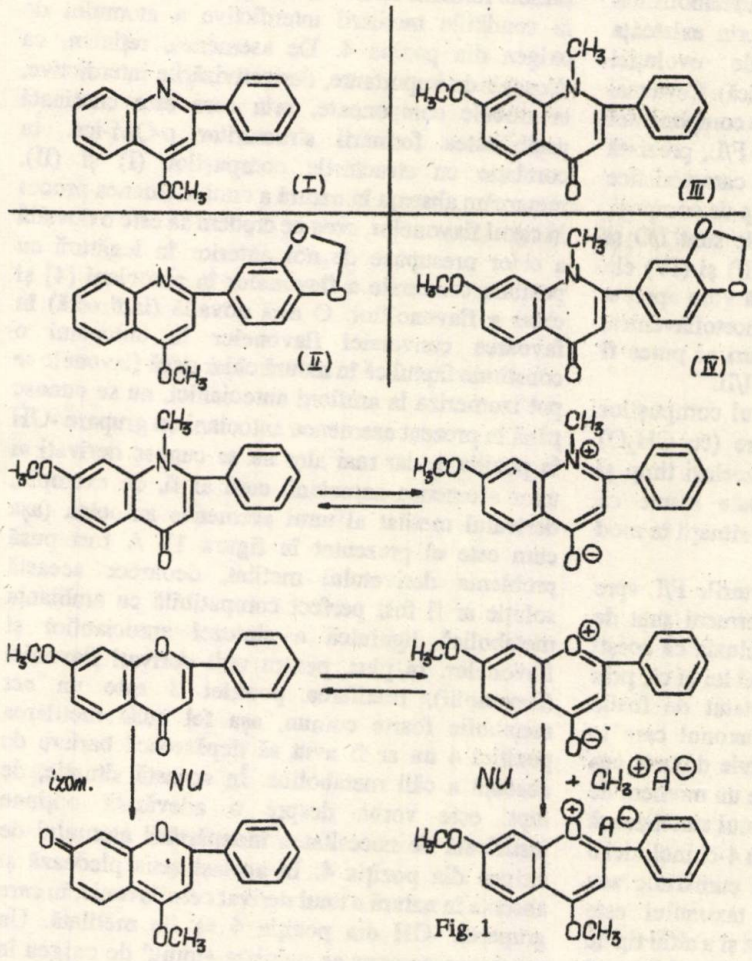


Fig. 1

metabolismul compuşilor discutaţi de noi să prezinte o importanţă care să depăşească limitele metabolismului ternar între ale cărui limite se desfăşoară sinteza lor. Desigur, o asemenea situaţie ne şi propunem să prezentăm în cele ce urmează. Este vorba de compuşii din figura 1, care sunt sintetizaţi toţi de unul şi acelaşi taxon. Este necesar să fie făcută în acest context observaţia că Lunasia amara sintetizează un foarte mare număr de compuşi atât 4,hidroxichinolonici, cât şi 4 chinolonici, de asemenea metilaţi la atomii de N sau de O, având însă în continuarea heterociclului un nou heterociclu, de astă dată cu oxigen (adică unul piranic sau dihidropiranic). Rostul acestei precizări este acela de a atrage atenţia asupra faptului că ne găsim în prezenţa unui moment caracteristic de căutări metabolice ale taxonului care este în situaţia de a-şi orienta explorativ sinteza în mai multe direcţii. Important rămâne însă faptul că toţi compuşii din figura 1 reprezintă de fapt derivaţi de tip flavonic şi antocianic, în care atomul de O a fost înlocuit printr-un atom de azot. Ce anume a determinat abandonarea acestei direcţii metabolice de evoluţie nu se poate afla decât printr-o minuţioasă cercetare a structurilor şi proprietăţilor acestor compuşi. Deosebit de importante din punct de vedere evolutiv rămân totuşi două elemente:

1. Existenţa acestei tentative de a transfera metabolismul compuşilor antocianici din cadrul metabolismului ternar (C, H, O) în cadrul celui cuaternar (C, H, O, N) şi 2. Abandonarea acestei tentative de trecere în metabolismul cuaternar chiar la începuturile acestuia (NH_3 şi nu un compus mai evoluat al azotului face această încercare de ridicare a gradului de complexitate metabolică). Examinarea structurii celor patru compuşi prezentaţi în figura 1 evidenţiază un număr de particularităţi dintre cele mai interesante pentru subiectul nostru. Înaintea oricărei examinări trebuie remarcat faptul că aceşti compuşi se pot distribui în spaţiile formate de două axe rectangulare care semnifică separaţii structurale deosebit de interesante şi pe care vom porni să le examinăm în ordinea care urmează:

1. Toţi aceşti compuşi fac obiectul unor derivatizări totale, la nivelul atomilor de N şi O. Este vorba în primul rând de procesele de metilare pe care noi le considerăm interdictive.

2. Toţi aceşti compuşi exprimă trecerea de la metabolismul ternar la cel cuaternar, însă o trecere incipientă, deoarece al patrulea element, azotul, este introdus în aceşti compuşi sub forma celui mai simplu derivat al său, NH_3.

3. Toţi aceşti compuşi sunt derivaţi de tipul $Ar(C_6)$-(C_3)-$Ar(C_6)$, întocmai ca şi flavonele şi antocianii şi prin urmare este foarte posibil ca realizarea structurii să se facă tot pe căile cunoscute pentru respectivii derivaţi ternari.

4. Exceptând existenţa grupărilor OCH_3 din poziţiile 7 ale compuşilor (III) şi (IV), se poate afirma că există perechile (I) şi (III) şi (II) şi (IV) în care metilarea, când a atomului de N, când a atomului de O stabilizează structuri când de tip flavonic, respectiv de tip antocianic. O asemenea situaţie este de natură să repună în discuţie cele discutate de noi în legătură cu o posibilă structură antocianică a flavonelor printr-o izomerizare la amfion cu sarcini în poziţiile 1 şi 4 [3]. Credem că ne găsim în acest caz în prezenţa unei dovezi, cel puţin indirecte, a celor susţinute de noi atunci. Existenţa compuşilor (III) şi (IV), a căror izomerizare la amfioni este posibilă, ar dovedi că şi în acest caz formarea structurii cationice aromatice este posibilă, însă dificilă.

5. Cei patru compuşi se încadrează în metabolismul compuşilor flavonici şi antocianici prin existenţa celor două tipuri de grade ale evoluţiei componentelor (floroglucinică şi ligninică). Ceva mai mult, raportul gradelor de evoluţie ale componentei floroglucinice faţă de cele ligninice, F/L, prezintă pentru aceşti compuşi valori foarte caracteristice începuturilor de evoluţie ale acestui tip de compuşi. Pentru compuşii (I) şi (II) raporturile sunt I/O şi respectiv I/II, iar pentru compuşii (III) şi (IV) ele sunt II/O şi respectiv II/II. Dacă însă vom aprecia metilarea poziţiei 7 ca interdictivă (anticetoflavenică, spunem noi), atunci ultimele raporturi ar putea fi considerate şi ele tot I/O şi respectiv I/II.

6. Este remarcabil faptul că, în cazul compuşilor (II) şi (IV), are loc o derivativizare (cu CH_2O) antiortochinonică, dar care este în acelaşi timp şi anti-*p*-QM-ică, astfel încât se poate spune că raporturile F/L ar deveni şi în aceste situaţii în mod efectiv egale cu I/O.

Toate aceste situaţii care trag raporturile F/L spre valori tot mai mici ale celor doi termeni sunt de natură să sprijine tot mai mult concluzia că aceşti compuşi sunt la începuturile evoluţiei lor şi că, prin urmare, au pe drept cuvânt un statut de fosile biochimice. În mod cert, pentru taxonul care le sintetizează, aceste structuri constituie dovada cea mai bună a faptului că este vorba de un moment de răscruce, deoarece atunci când taxonul sintetizează alţi derivaţi 4-hidroxi-chinolinici sau 4-chinolinici o face trecând prin compuşi de tip cumarinic sau înrudiţi. "Deruta metabolică" a taxonului este ilustrată cu prisosinţă de interferenţa şi a altui tip de metabolism ceva mai simplu - metabolismul izoprenic (oricum asupra acestui fapt vom reveni în mod ceva mai detaliat în cele ce urmează). Este totuşi remarcabil faptul că prin trecerea la metabolismul cuaternar se amplifică mult posibilităţile structurilor în discuţie, adică de fapt potenţialul informaţional intrinsec. De fapt, acesta ar putea fi şi răspunsul la întrebarea de ce a fost abandonată această cale, odată ce se cunoaşte faptul că biosistemele evoluează în sensul creşterii potenţialului informaţional. Ori, în această situaţie, potenţialul informaţional intrinsec este posibil să fi depăşit posibilităţile de control ale taxonului, adică potenţialul informaţional al acestuia. O încheiere corectă în această privinţă comportă consideraţii ceva mai consistente asupra situaţiei sistematice ca şi asupra proprietăţilor chimice ale acestor compuşi pe care noi îi numim azoantociani şi azoflavone. Facem, de asemenea, remarca, în privinţa azoantocianilor, că datorită diferenţelor dintre atomii de oxigen şi azot, în cazul azoantocianilor caracterul ionic al compusului devine accesoriu. Totuşi, ca şi în cazul flavonelor, este posibilă o izomerizare la amfionul corespunzător printr-un proces electromer (fig. 1). Să reţinem faptul că în ambele situaţii are câştig de cauză structura de tip flavonic, deşi introducerea atomului de N sporeşte şansele formării structurii de tip antocianic (neionic) în condiţiile metilării interdictive a atomului de oxigen din poziţia 4. De asemenea, reţinem, ca deosebit de importante, derivativizările interdictive, la ambele componente, prin care este eliminată posibilitatea formării structurilor p-QM-ice. În corelaţie cu structurile compuşilor (I) şi (II), remarcăm absenţa în natură a unui asemenea proces în cazul flavonelor, ceea ce credem să este o dovadă a celor presupuse de noi anterior în legătură cu posibila conversie a flavonelor în antociani [4] şi chiar a flavonolilor. O altă dovadă (indirectă) în favoarea conversiei flavonelor în antociani o constituie faptul că în natură chiar dacă flavonele se pot izomeriza la amfioni antocianici, nu se cunosc până în prezent asemenea antociani cu grupare -OH în poziţia 4, dar mai ales nu se cunosc derivaţi ai unor asemenea antociani, cum ar fi, de exemplu, derivatul metilat al unui asemenea antocian (aşa cum este el prezentat în figura 1). A fost pusă problema derivatului metilat, deoarece această soluţie ar fi fost perfect compatibilă cu ambianţa metabolică ligninică a sintezei antocianilor şi flavonelor. În plus, pentru unii derivaţi flavonici (flavonolii), metilarea poziţiei 3 este un act metabolic foarte comun, aşa fel încât metilarea poziţiei 4 nu ar fi avut să depăşească bariere de absenţă a căii metabolice. În această situaţie, de fapt, este vorba despre o adevărată opţiune justificată de necesitatea îndepărtării atomului de oxigen din poziţia 4. În acelaşi sens pledează şi absenţa în natură a unui derivat cetoflavenic, în care gruparea -OH din poziţia 4 să fie metilată. Un asemenea compus ar stabiliza atomul de oxigen în loc să-l mobilizeze în vederea eliminării sale. Situaţia existenţei de grupe $-OCH_3$ în structurile cetoflavenice este însă cunoscută în cazul dracorodinei şi carafurinei. Tocmai pentru a marca existenţa unui asemenea refuz al naturii împotriva unor derivaţi flavonici cu grupări metoxil în poziţia 4 (cu toate consecinţele care decurg din acest fapt), în figura 1 cei doi compuşi au fost marcaţi printr-o negaţie aplicată pe săgeţile care ar fi desemnat procesele (fie ele şi teoretice) prin care s-ar fi format aceşti compuşi. În lumina celor spuse până în prezent, se poate conchide că una dintre regulile biochimiei compuşilor prezentaţi în cadrul seriei "compuşi *p*-QM-ici" este absenţa absolută a grupei $-OCH_3$ în poziţia 4 a structurilor flavonice. Acest fapt constituie în acelaşi timp şi un argument în favoarea ideii că finalitatea acestui metabolism este formarea structurilor antocianice. Desigur, această chestiune este departe de a fi fost rezolvată dar, în linii mari, socotim, pentru moment, că ea este încheiată. Dar chestiunea formării compuşilor azotaţi ai flavonelor prezintă o importanţă deosebită dacă avem în vedere faptul că, de fapt, asemenea compuşi sunt derivaţi benz-piridonici. Asupra formării acestor structuri (piridonice) ca şi asupra formării unor compuşi din clasa flavonelor azotate,

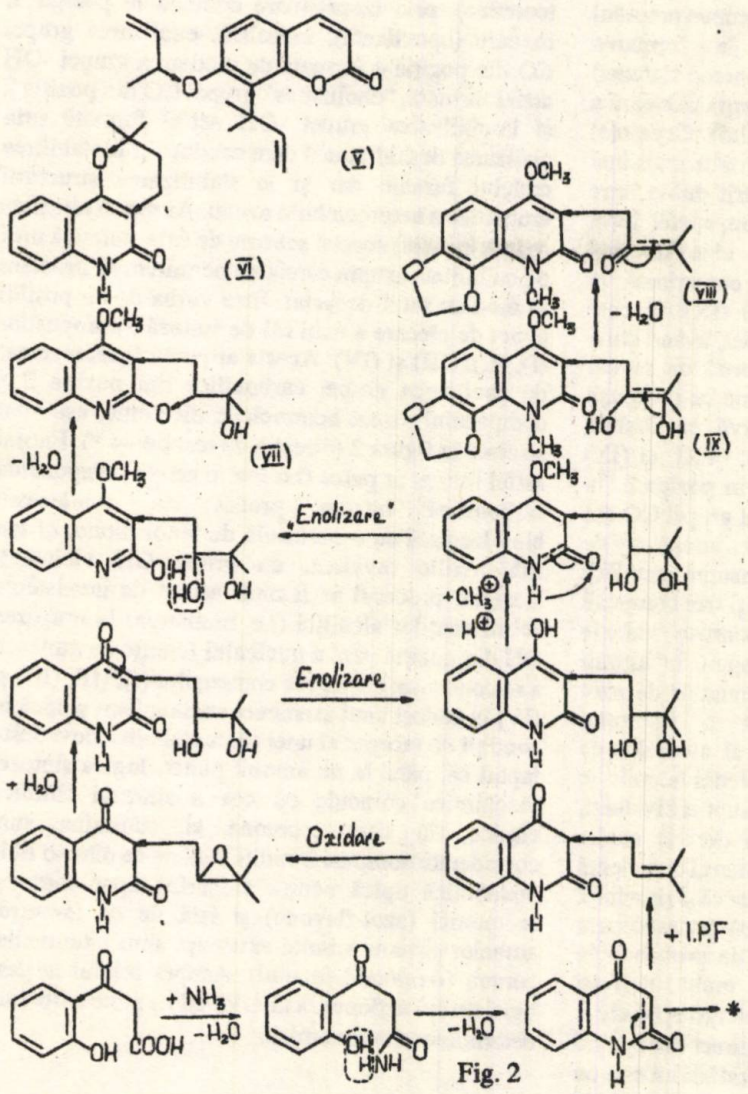


Fig. 2

anumite precizări s-ar putea obține prin examinarea structurii anumitor compuși înrudiți cu cei prezentați în figura 1. Acești compuși, prezentați în figura 2, sunt sintetizați în taxoni foarte înrudiți cu cei care sintetizează compușii din figura 1. Compușii prezentați în figura 2 sunt, în ordinea prezentării lor: (V)-braileianină (din Flindersia brayleyana); (VI)-flindersină (din Flindersia australis); (VII)-platidesmină- (din Platydesma campanulata); (VIII)-lunidinonă și (IX)-hidroxilunidină (ambele din Lunaria amara). Pentru a putea înțelege mecanismul formării acestor compuși trebuie să se observe faptul că primii doi compuși sunt sintetizați de doi taxoni foarte înrudiți. Între ei există unele diferențe deosebit de utile pentru scopul urmărit de noi. Se va observa că în timp ce compusul (V) este un derivat ternar al sistemului cumarinic, compusul (VI) este un derivat cuaternar al aceluiași sistem. Diferența dintre aceste două tipuri de metabolism este exprimabilă în acest caz printr-o reacție de introducere a unei molecule de NH_3 în structura ciclică a cumarinei. Credem că nu este vorba de un proces de sinteză la a cărui origine ar sta un derivat al anilinei. Totuși ideea condensării acidului *o*-aminobenzoic și a unei molecule de acetat activ (acesta din urmă jucând rolul componentei metilenice) nu poate fi total eliminată din discuție. Importantă pare însă posibilitatea de a se trece de la derivatul cumarinic la cel, să zicem, N-cumarinic. A doua diferență dintre cei doi compuși ține de maniera de alchilare (de fapt, izoprenilare). În compusul ternar se constată o izoprenilare destul de curioasă și, în același timp, destul de rară, ca și cum ar fi avut loc o adiție 1-2 la o moleculă de izopren care ar fi reacționat cu extremitatea ramificată a catenei. Să remarcăm faptul că alchilarea la nucleu se produce în aceeași poziție *orto* în raport cu două foste grupe -OH fenolice, ca și cum procesul ar fi necesitat efectul dublu de activare al celor două grupe -OH fenolice. Dacă lucrurile stau astfel, explicația ar fi numai reactivitatea mai redusă a acelei poziții izoprenice care ar fi trebuit compensată prin reactivitatea sporită a nucleului. Același tip de alchilare este practicat și asupra unei grupe -OH fenolice (evident ceva mai reactivă decât însuși nucleul care elimină un proton mai greu decât o grupare -OH fenolică).

În nici una din aceste situații radicalul izoprenic nu mai păstrează nici o posibilitate proprie de reacție cu nucleul aromatic la care a fost fixat, direct sau indirect. În privința compusului cuaternar, compusul (VI) alchilarea izoprenilantă se face în modul obișnuit prin inserția extremității neramificate la nucleu, dar și în acest caz tot între doi atomi de carbon care au legați atomi de oxigen. În aceste condiții este posibilă o a doua reacție de alchilare la nucleu, însă indirectă, adică prin intermediul atomului de oxigen. Această a doua alchilare conduce la apariția unei structuri piranice și determină statutul atomului de oxigen ca fiind fenolic, deoarece trecerea la structura cetonică devine imposibilă prin această derivatizare. În schimb, în privința atomului de N, rămâne posibilă formarea unei legături duble cu atomul de C al grupei CO vecine. O asemenea situație se și realizează în cazul compusului (VII), numai că în această situație fixarea structurii fenolice din poziția 4 se face printr-un proces alchilant foarte comun și foarte caracteristic metabolismului ligninic (dar nu numai) - metilarea. Să se rețină și faptul că tot în

poziţia 3 are loc şi în cazul acestui compus procesul de izoprenilare care conduce la formarea intermediarului diolic (a se vedea schema sintezei) şi tot în modul clasic descris (cu inserţia nucleară a extremităţii neramificate a izoprenului). Ceva mai mult, intermediarul diolic, prin formarea unui inel furanic, determină instalarea legăturii duble între atomul de azot şi atomul de carbon, astfel încât configuraţia finală a compusului abia de mai permite să se bănuiască originea sa cumarinică. În fine, în cazul compuşilor (VIII) şi (IX), în care nucleul benzenic este mult mai oxidat, având chiar configuraţie de acid galic, se constată un număr suficient de mare de trăsături comune cu compuşii (VI) şi (VII). Aşa cum se observă cu destulă uşurinţă, în cazul compuşilor (VII), (VIII) şi (IX) izoprenizarea originară se produce în poziţia 3. În toate aceste cazuri, statutul fenolic al grupei CO din poziţia 4 se stabileşte printr-un proces interdictiv de metilare, ale cărui efecte pozitive asupra instalării stării aromatice sunt evidente. În toţi trei compuşii atomului de azot nu îi sunt permise valenţe satisfăcute printr-un atom de hidrogen. În ultimii doi compuşi, procesul metilării atomului de azot determină o stabilire definitivă a statutului carbonilic al atomului de oxigen al atomului de carbon din poziţia 2. În privinţa catenei laterale se poate spune că ultimii doi compuşi sunt echivalenţi, ambii putându-se converti într-un derivat enolic comun, care, la rândul său, este izomerul de valenţă al unui epoxid (din care ar putea chiar să şi provină). În fine, să mai remarcăm faptul că un asemenea epoxid este o combinaţie extrem de probabilă în natură, fiind cunoscuţi foarte mulţi derivaţi izoprenici care conţin asemenea structuri epoxidice. Chiar formarea celor doi compuşi direct din epoxid pe calea fie a izomerizării, fie a hidratării nu este cu nimic mai puţin posibilă. Desigur, nu lipsită de interes rămâne şi problema biosintezei compusului (VII), ale cărei preliminarii au fost realizate prin prezentarea datelor structurale ale compuşilor înrudiţi prezentaţi. Acest proces decurge fie prin malonilarea fenolului, amidificarea (sau chiar nitrilarea) grupei carboxil libere şi ciclizarea deshidratantă sau prin condensarea acidului o-amino-benzoic şi acetatului activ şi apoi ciclizarea deshidratantă a *o*-malonil-anilinei. Din acest punct, sinteza poate decurge fără dificultăţi (cel puţin teoretice), prin izoprenilare comună în poziţia 3, oxidare (epoxilantă), hidroliză, enolizarea grupei CO din poziţia 4 (urmată de metilarea grupei -OH astfel formată, "enolizarea" grupei CO din poziţia 2 şi imobilizarea grupei -OH astfel formată prin ciclizarea deshidratantă care conduce şi la stabilirea ciclului furanic dar şi la stabilizarea structurii aromatice a heterociclului azotat. Ar mai fi totuşi de reţinut în cazul acestei scheme de cale sintetică încă o posibilitate asupra căreia ne permitem să insistăm în mod cu totul deosebit. Este vorba de un posibil punct de plecare a unei căi de sinteză a compuşilor (I), (II), (III) şi (IV). Acesta ar putea fi reprezentat de enolizarea grupei carbonilice din poziţia 2 a compusului azotat heterociclic dicetonic, aşa cum se arată în figura 2 (direcţia de reacţie → *). Enolul astfel format ar putea fi o foarte activă componentă carbonilică într-un proces de condensare bimoleculară cu o moleculă de fenol *mono, di* sau trihidroxilic (evident, cu grupe OH vicinale). Desigur, procesul ar fi mult uşurat de inexistenţa substituenţilor alchilici (i.e. metilarea) la gruparea OH din poziţia para a nucleului fenolic ce urmează a se condensa. Formarea compuşilor (I), (II), (III) şi (IV) în cadrul unui asemenea metabolism şi încă în condiţii de început al unei căi metabolice dovedeşte faptul că, până la un anumit punct, logica sintezei biochimice coincide cu cea a sintezei chimice clasice, în care cromona şi cumarina sunt considerate compuşi înrudiţi. Iată de ce dintr-o linie metabolică tipică pentru cumarină apar compuşi cromonici (azot-flavone) şi iată de ce formarea ambelor sisteme admite existenţa unui intermediar comun (*o*-malonil fenolul). Asupra felului în care biosistemul acţionează ulterior îşi va pune amprenta determinarea taxonomică.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 2, 1995, p. 179
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 12, 1994, p. 1112
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 1, 1995, p. 94
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 4, 1995, p. 397

M. Zamfir

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

ORSZÁGOS KÖZPONTI MŰSZAKI TÁJÉKOZTATÁSI KÖNYVTÁR

Universul culorilor, într-un singur nume

POLICOLOR s.a.
BUCHAREST - ROMANIA
51, Theodor Pallady Av.
Phone: 01/630 57 30, Telex: 10 497
Fax: 01/321 22 72

Șansa Dumneavoastră de eliminare a stressului în realizarea dorințelor de eleganță și confort, la cele mai mici prețuri prin folosirea produselor noastre!

PENTRU ÎNTREȚINEREA AUTOTURISMELOR, AUTOVEHICULELOR:

FERUGINOL	545	soluție de îndepărtare a ruginii și fosfatare
DECALUX	P 479	decapant pastă pentru pelicule vechi
TOP DECANOL	D 279	decapant lichid pentru pelicule vechi
MAGNACHIT	6755	chituri poliesterice
ULTRACHIT	6756	chituri poliesterice
REPOXAD	3207	chituri epoxidic anticoroziv
NITROCHIT	2247	chit nitrocelulozic
GRUANT		grunduri anticorozive
EXTRACOREC	2110	grunduri cu uscare rapidă
GUDROPOL	3208	grund anticoroziv epoxi-poliamidic
EMAUR	5001	emailuri auto
EMASOLV	5065	diluant pentru emailuri auto
AUTOVOPANT	1205	mastic anticoroziv și antifonic
CARBUROL	2790	soluție pentru curățatea carburatoarelor
RADIPOL	30, 40,	lichid antigel
CLARVIZOL		lichid pentru curățat parbrize
POLUXIL	611	lichid lustruit
SOLODERM		pastă pentru spălarea mâinilor
TURBOSOLV		lichid pentru spălare motor

EMAILURI PENTRU RETUȘ

EMA SPRAY		sprayuri retuș
LUXACRIL	4300	emailuri acrilice opace
METACRIL	4305	emailuri acrilice metalizate
ACRILAC	4305	lac acrilic

PENTRU ÎNTREȚINEREA LOCUINȚEI

CERADEZIN		adeziv pentru gresie, faianță
TAPEFIX		adeziv pentru tapet
VINAROM	8206	vopsea diluabilă cu apă pentru interior
POLILUX	8205	vopsea diluabilă cu apă pentru interior și exterior
PALUX	6209	lac lucios pentru parchet
SUPERPALUX	6219	lac lucios și mat pentru parchet și lemn
ALSATIL	5072	emailuri pentru lemn și metal
PROXILIN 1 și 2		grunduri anticarie și antifungii

OLTCHIM S.A. RÂMNICU VÂLCEA, UNITATE DE BAZA A CHIMIEI ROMÂNESTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE IN DOMENIU

PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU PESTE 200 DE FIRME DIN 54 DE TARI

OFERA LA EXPORT PESTE 30 DE PRODUSE DINTRE CARE :

- PVC suspensie
- Soda caustica
- Solventi clorurati
- Glicoli
- Amine
- Lindan

COOPEREAZA CU CELE MAI BUNE FIRME DIN LUME PENTRU FORMULAREA SI CONDITIONAREA DE PESTICIDE

1995 OKT 10

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

- PVC granule NOU
- Apă oxigenată NOU
- Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate NOU
- Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
- Panouri din PVC pentru construcții NOU

MINISTERUL INDUSTRIEI

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

septembrie 1995
vol. 46, pag. 783 - 870
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (9) 783 - 870 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,

PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

9

C. ANDREI	787-794	Copolimeri ai dioxidului de carbon. II. Copolimerii CO_2 cu alți compuși
T. DEHELEAN, N. VÂLCEANU și R. VÂLCEANU	795-797	Înlocuitorii de sânge - emulsii pe bază de compuși organici fluorurați. III
I. CRISTEA și S. CHICHIȘAN	798-801	Sinteza uracilului și a unor N^1-acilderivați dublu marcați cu $^{15}N_2$
I. CĂLINESCU, R. AVRAM și H. IOVU	802-805	Oxidarea fenilciclohexanului la hidroperoxid în prezența acetilacetonatului de cobalt
D. MANDALOPOL și C. IONESCU	806-810	Influența hidrocarburilor alchilaromatice la piroliza unei nafte
C.G. CĂLIN	811-816	Reacția de condensare a amoniacului, hidrazinei și acetatului de amoniu cu difenilalcandionele
R. VÎLCU și V. MELTZER	817-821	Caracterizarea termodinamică a unor cristale lichide. I. Derivați ai benzoatului de sitosteril
V. FEROIU, B. BJOLA și D. GEANĂ	822-829	Ecuații cubice de stare în estimarea proprietăților de transport pentru fluide pure. Studiu comparativ
M. TEODORESCU, A.C. BANCIU și I. SITARU	830-833	Caracterizarea catalizatorilor bimetalici prin metode neizoterme și izoterme
I. ȚĂRANU, G. FĂGĂDAR-COSMA, N. VASZILCSIN și I. RĂDOI	834-838	Alegerea materialului electrozilor la oxidarea electrochimică a etilxantogenatului de sodiu din soluții apoase utilizate la flotația minereurilor
E. DAVID și M. PECULEA	839-846	Procedeu de separare a heliului și neonului din aer
D. DOBRINESCU și C. PĂTRAȘCU	847-854	Schimbătoare de căldură cu tuburi spirale
A. POP, Ș. DOGARU, A. PANTEA și M. BOTEA	855-859	Cercetări experimentale privind amprenta chimică a probelor de cocaină

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

• Brevete 829 • Biotehnologie 860 • Cronică 866 • Manifestări științifice internaționale 867 •

CONTENTS

C. ANDREI
Carbon Dioxide Copolymers. II. CO_2 Copolymers with Other Compounds 787
T. DEHELEAN, N. VÂLCEANU, R. VÂLCEANU
Blood Substitutes - Emulsions Based on Fluorinated Organic Compounds. III 795
I CRISTEA, S. CHICHIȘAN
Synthesys of Uracil and of Some N^1-Acylderivatives Double-Marked with $^{15}N_2$ 798
I. CĂLINESCU, R. AVRAM, H. IOVU
Phenylcyclohexane Oxidation to Hydroperoxide in the Presence of Cobalt Acetylacetonate 802
D. MANDALOPOL, C. IONESCU
Alkylaromatic Hydrocarbons Influence on a Naphtha Pyrolysis 806
C.G. CĂLIN
Ammonia, Hydrazine and Ammonium Acetate Condensation with Diphenylalkanediones 811
R. VÎLCU, V. MELTZER
Thermodynamic Characterization of Some Liquid Crystals. I. Halogenated Derivatives of Sitosterile Benzoate 817
V. FEROIU, B. BJOLA, D. GEANĂ
Cubic State Equations in the Estimation of the Pure Fluids Transport Properties. A Comparative Study 822
M. TEODORESCU, A.C. BANCIU, I. SITARU
Bimetallic Catalysts Characterization by Non-Isothermal and Isothermal Methods 830
I. ȚĂRANU, G. FĂGĂDAR-COSMA, N. VASZILCSIN, I. RĂDOI
Selection of the Electrode Materials in the Electrochemical Oxidation of Sodium Ethyl Xanthate in the Aequous Solution Used for Ore Flotation 834
E. DAVID, M. PECULEA
Process for Helium and Neon Separation from Air 839
D. DOBRINESCU, C. PĂTRAȘCU
Heat Exchangers with Spiral Tubes 847
A. POP, S. DOGARU, A. PANTEA, M. BOTEA
Experimental Research Regarding the Chemical Print of the Cocaine Samples 855

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C. ANDREI
Copolymères du dioxyde de carbone II. Copolymères CO_2 avec d'autres composés 787

T. DEHELEAN, N. VÂLCEANU, R. VÂLCEANU,
Des substituts du sang - emulsions qui ont comme principal élément les composés organiques fluorurés. III 795

I. CRISTEA, S. CHICHIȘAN
La synthèse du uracile et des quelques N^1-acyldérivés doubles marqués à $^{15}N_2$ 798

I. CĂLINESCU, R. AVRAM, H. IOVU
L'oxydation du phénylcyclohexane jusque au hydroperoxyde, en presence du acètilacètonate de cobalt 802

D. MANDALOPOL, C. IONESCU
L'influence des hydrocarbures alquilaromatiques vers la pyrolyse d'une naphte 806

C.G. CĂLIN
La réaction de condensation d'ammoniac, de la hydrazine et d'acètate d'ammonium avec les diphénylalcandiones 811

R. VÎLCU, V. MELTZER
La caractérisation thermodynamique des quelques cristaux liquides. I. Dérivès halogénés du benzoate de sitostérile 817

V. FEROIU, B. BJOLA, D. GEANĂ
Équations cubiques d'état en ce qui concerne l'estimation des propriétés de transport pour les fluides pures. Étude comparative 822

M. TEODORESCU, A.C. BANCIU, I. SITARU
La caractérisation des catalyseurs bimétalliques à l'aide des méthodes nonisothermes et isothermes 830

I. ȚĂRANU, G. FĂGĂDAR-COSMA, N. VASZILCSIN, I. RĂDOI
La sélection du matériel des électrodes pour l'oxydation électrochimique d'éthylxanthogénate qui se trouve dans les solutions aqueux utilisées pour la flottation des minerais 834

E. DAVID, M. PECULEA
Procédé de séparation du hélium et du néon qui se trouvent dans l'air 839

D. DOBRINESCU, C. PĂTRAȘCU
Échangeurs de chaleur à tubes spirales 847

A. POP, S. DOGARU, A. PANTEA, M. BOTEA
Études expérimentales en ce qui concerne l'empreinte chimique des échantillons de cocaïne 855

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

C. ANDREI
Kopolymere des Kohlendioxyds II. CO_2 - Kopolymere mit anderen Verbindungen 787

T. DEHELEAN, N. VÂLCEANU, R. VÂLCEANU,
Blutersatz - Emulsionen auf Basis von fluorierten organischen Verbindungen III 795

I CRISTEA, S. CHICHIȘAN
Synthese von Urazyl und enigen mit $^{15}N_2$ doppelmarkierten N^1- Azylderivaten 798

I. CĂLINESCU, R. AVRAM, H. IOVU
Oxydation des Phenylzyklohexans beim Hydroperoxyd in Gegenwart von Kobaltazetylazetonat 802

D. MANDALOPOL, C. IONESCU
Einfluss der alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Pyrolise eines Naphthas 806

R. VÎLCU, V. MELTZER
Thermodynamische Charakterisierung von flüssigen Kristallen. I. Halogenderivate von Sitosterylbenzoat 817

V. FEROIU, B. BJOLA, D. GEANĂ
Kubische Zustandsgleichungen beim Abschätzen der Transporteigenschaften für reine Flüssigkeiten. Vergleichsstudium 822

M. TEODORESCU, A.C. BANCIU, I. SITARU
Charakterisierung von Bimetallkatalysatoren mittels nichtisothermer und isothermer Methoden 830

I. ȚĂRANU, G. FĂGĂDAR-COSMA, N. VASZILCSIN, I. RĂDOI
Auswählen des Elektrodenmaterials bei der elektrochemischen Oxydation des Natrium-Äthylxanthogenats aus den bei der Erzflotation verwendeten wässrigen Lösungen 834

E. DAVID, M. PECULEA
Trennverfahren zum Trennen von Helium und Neon aus der Luft 839

D. DOBRINESCU, C. PĂTRAȘCU
Schlangenrohrwärmeaustauscher 847

A. POP, S. DOGARU, A. PANTEA, M. BOTEA
Versuchsuntersuchungen zum chemischen Gepräge (Abdruck) der Kokainproben 855

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К. АНДРЕЙ
Сополимеры двуокиси углерода II. Сополимеры CO_2 с другими соединениями 787

Т. ДЕХЕЛЕАН, Н. ВЫЛЧЕАНУ, Р. ВЫЛЧЕАНУ
Заменители крови - эмульсии на основе фтористых органических соединений 795

И. КРИСТЕА, С. КИКИШАН
Синтез урацила и некоторый N^1-ацилпроизводных, двуизмеченных с $^{15}N_2$ 798

И. КЭЛИНЕСКУ, Р. АВРАМ, Х. ЙОВУ
Окисление фенилциклогексана к гидроперекиси ацетилацетонита кобальта 802

Д. МАНДАЛОПОЛ, К. ЙОНЕСКУ
Влияние алкилароматических углеводородов на пиролиз нафты 806

К. Г. КЭЛИН
Реакции конденсации аммиака, гиразины и ацетата аммония с дифенилалкандионов 811

Р. ВЫЛКУ, В. МЕЛЦЭР
Термодинамическое характеризование нескольких жидких кристаллов. Галогенированные производные бензоата "ситостерила" 817

В. ФЕРОЮ, б. БЖОЛА, Д. ДЖЕАНЭ
Кубическое уравнение состояния что касается оценки транспортных характеристик для чистых жидкостей. Сравнительный этюд 822

М. ТЕОДОРЕСКУ, А.К. БАНЧЬЮ, И. СИТАРУ
Характеризование биметаллических катализаторов с помощью неизотермических и изотермических методов 830

И. ЦЭРАНУ, Г. ФЭГЭДАР-КОСМА, Н. ВАЗИЛКСИН, И. РЭДОЙ
Выбор материала для электродов на электрохимическом окислении этилксантогената натрия из водных растворов использованных на флотации руды 834

Е. ДАВИД, М. ПЕКУЛЕА
Способ разделение гелия и неона из воздуха 839

Д. ДОБРИНЕСКУ, К. ПЭТРАШКУ
Теплообменники с спиралевидными трубами 847

А. ПОП, С. ДОГАРУ, А. ПАНТЕА, М. БОТЕА
Экспериментальные исследования относительно химического оттиска кокаиновых образцов 855

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

S.C. NITRAMONIA S.A.

Unitate cu tradiţie în domeniul industriei chimice româneşti, partener de încredere în afaceri, prin competenţă şi calitate !

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FAGĂRAŞ , la începutul existenţei sale (1922), s-a numit "PRIMA SOCIETATE DE EXPLOZIVI - FAGĂRAŞ".

Înfiinţarea acestei fabrici de explozivi s-a impus ca urmare a necesităţii de aprovizionare cu explozivi minieri a industriei extractive din Transilvania, care - prin alipirea la ROMÂNIA - rămăsese fără sursele tradiţionale aflate în Austria, Cehoslovacia etc.

Iniţial s-au fabricat explozivi de siguranţă, dinamită şi astralită.

În anul 1926 a început fabricarea pulberilor negre, iar din 1927 şi a fitilului pe bază de pulberi negre.

În anul 1935 s-a construit o instalaţie de trotil, iar în 1936 o instalaţie de nitroceluloză şi balestită.

În anul 1936 s-a infiinţat o nouă societate, "NITRAMONIA", care şi-a început activitatea cu fabricarea produselor: acid azotic diluat (din care o parte se concentra) şi azotat de amoniu.

În anul 1942 la Societatea "NITRAMONIA" s-a montat şi o instalaţie pentru producerea amoniacului.

În anul 1948 cele două societăţi au fost comasate într-o singură întreprindere, sub denumirea *Intreprinderea Industrială de Stat "NITRAMONIA" Făgăraş*, nume sub care a funcţionat până în anul 1951, când a primit denumirea de Intreprinderea Industrială de Stat COMBINATUL CHIMIC Nr. 1 FĂGĂRAŞ. Sub acest nume intreprinderea a funcţionat până în anul 1960, când i s-a schimbat denumirea in COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ.

După anul 1951 s-au dezvoltat capacităţile existente şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie.

Astfel, începând cu 1954, s-a dat în folosinţă o capacitate de 100 t/an pentru producţia de repere presate din materiale plastice termorigide: bachelite şi aminoplaste, capacitate care a cunoscut o continuă creştere.

Întrucât, industria materialelor plastice, a medicamentelor şi, mai ales, a fibrelor sintetice în plină dezvoltare solicitau tot mai mult fenol, începând cu anul 1959 s-a dat în folosinţă o fabrică de fenol, cu capacitatea de 3000 t/an, capacitate care în anul următor s-a mărit la 5000 t/an.

Începând cu anul 1965 a intrat în funcţiune o instalaţie de nitrobenzen, materie primă importantă pentru multe întreprinderi chimice din ţară.

După anul 1970 s-au mărit capacităţile de producţie pentru răşini fenolice, explozivi minieri, îngrăşăminte chimice şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie de : amoniac, nitrobenzen, anilină, formol, hexametilentetramină etc.

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ a contribuit în mod substanţial la progresul industriei româneşti, atât prin produsele fabricate, cât şi prin personalul tehnic care a participat la construirea unui număr important de obiective ale industriei chimice în ROMÂNIA.

În anul 1990, prin Hotărârea Guvernului nr. 1296/1990, COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ şi-a schimbat denumirea în SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" FĂGĂRAŞ, din care (în anul 1991), prin Hotărârea Guvernului nr. 146, s-a desprins REGIA AUTONOMĂ "ROMPIRO" FĂGĂRAŞ.

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FĂGĂRAŞ PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

- Azotat de amoniu 33,5%
- Nitrocalcar 26-28%
- Îngrăşământ complex foliar "FOLIFAG" - sortimente în soluţie şi pastă
- Superfosfat simplu 19-20%

SĂRURI ANORGANICE

- Azotat de amoniu poros pentru explozivi "AMOPOR"
- Azotat de amoniu tehnic perlat 34,5%
- Azotit de sodiu
- Azotat de sodiu
- Sulfat de amoniu tehnic de sinteză
- Sulfat de cupru
- Sulfat de aluminiu
- Azotat de zinc

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE DE BAZĂ

- Amoniac tehnic lichefiat
- Amoniac soluţie 25%
- Acid azotic 60% şi 98%
- Bioxid de carbon tehnic şi lichefiat
- Oxigen tehnic gazos şi lichid
- Azot lichid

PRODUSE CHIMICE ORGANICE DE BAZĂ

- Anilină tehnică
- Paranitrotoluen tehnic
- Ortonitrotoluen tehnic
- Hexametilentetramină tehnică
- Acid paranitrotoluensulfonic
- Alfa-nitronaftalina tehnică
- Acid benzensulfonic - tip 87%;tip 50-65%
- Nitrobenzen tehnic
- Dinitroclorbenzen tehnic pentru coloranţi de sulf şi azoici
- Dinitrotoluen tehnic
- Metadinitrobenzen tehnic
- Mononitroetilbenzen tehnic
- Mononitroclorbenzen, amestec de izomeri
- Aldehidă formică 29% şi 37%
- Paranitroclorbenzen tehnic
- Soluţie alcoolică de nitroglicerină 10%

RĂŞINI ŞI ADEZIVI PE BAZĂ DE FENOLI

- Novolac tip I şi II
- Novolac modificat pentru turnătorii - tip MT
- Novolac pentru răşini epoxidice - RE
- Novolac soluţie alcoolică
- Rezol R.S.A.
- Răşini fenolice solubile în apă
  - tip PLASTEN
  - tip FRIGOFEN
- Adezivi fenolformaldehidici pentru industria lemnului
  - tip P (FENOPLAC)
  - tip F (P.F.L.)
- Adeziv fenolformaldehidic pentru încleierea plăcilor fibrolemnoase prin procedeu uscat (R.F.P.U.)
- Rezol solid fenolformaldehidic tip plachetă sau pentru alte scopuri
- Răşină fenolformaldehidică
  - tip Rezol - DL
- Novodur
- Nofenal
- Novotal
- Răşini solubile în apă pentru materiale abrazive, tip: AGP1; AGP2; AGP3; AGP4
- Răşini fenolformaldehidice de tip rezolic, modificate cu alcool polivinilic, tip TP16
- Răşină fenolică pe bază de novolac şi hexametilentetramină "NOVOTRAT"
- Clei fenolic - SR
- Novolac CA.5
- Rezol CA.3

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

- Amestecuri de formare formofenolice (FAGOFEN) tip:

T.1 - ELV - Granulat
T.2 - FAF
P2NA - N - Granulat
NC - 11.TS

- Trofen. 3
- Amestec de formare formofenolic "Burnas STI-16"

•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă fibroplast - S

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă TP.2
•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă "Burnas STI-20"
•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă SP.20.V
•Pastă pentru saboţi de frână "SAMEXFAGROM"
•Componente carbonice granulate tip ST
•Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST G"
•Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST E"
•Fagofen ESL si MSL
•Întăritor "F"

PESTICIDE

- Bactericid pe bază de hidroxid de cupru "CUZIN 10.SC"

MATERIALE EXPLOZIVE

•Dinamită rezistentă la apă (RA)
•Dinamită tip G
•R O V E X
•ASTRALITĂ
•NITRAMON
•A M O A L
•Exploziv termorezistent TR tip 1
•Exploziv pentru placare- ETR 15
•Pulbere neagră pentru cariere
•Pulbere neagră de fitil
•Fitil detonant tip: P.8; P.10; P.12; P.20
•Fitil de amorsare "BICKFORD" tip: FA.1; FA.2; FA.3;
•Exploziv antigrizutos pulverulent - A.G.P.

ALTE PRODUSE

•Table de oţel placate prin explozie cu oţel inoxidabil, cupru, aluminiu, titan etc
•Piese turnate şi prelucrate din fontă silicioasă
•Repere industriale din materiale de presare termoreactive
•Discuri de ambreiaj din componente carbonice, tip CLARK

➢ **Nu ezitaţi să ne contactaţi**

Adresa noastră este:
S.C. NITRAMONIA S.A.
Făgăraş, str Ileni nr.1
cod 2300, Jud. Braşov
Tel. 068/211520; 068/213660
Fax 068/211418; 068/150714
Tlx. 61282;61283

CONSTANTIN ANDREI

Copolimeri ai dioxidului de carbon

II. Copolimerii CO_2 cu alţi compuşi

C.Z.: 678:661.97

In the second part of the review, the copolymers of the carbon dioxide with other compounds, such as: aziridines, N-phenylenimines, alkylaziridines, vinyl ethers, olefins, dienes, formaldehyde, acrylonitrile, are presented.
The reaction conditions and copolymerization mechanisms are illustrated.

Pe lângă copolimerii CO_2 - epoxizi, descrişi în lucrarea anterioară [1], dioxidul de carbon copolimerizează şi cu mulţi alţi compuşi, conducând la structuri interesante de noi materiale. În această lucrare sunt prezentaţi noi copolimeri ai dioxidului de carbon.

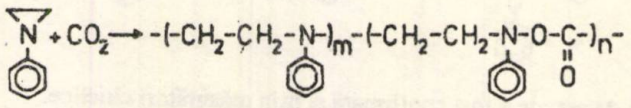
Copolimeri CO_2 - aziridine

Utilizarea aziridinelor drept comonomeri alături de CO_2 în copolimerizare a fost luată în considerare practic în acelaşi timp cu epoxizii. În 1969 Kagiya [2] a comunicat sinteza unui copolimer ternar CO_2 - formaldehidă - N - feniletilenimină cu 5-25% mol. N-feniletilenimină, produsul fiind solid, cristalin, având interval de înmuiere în domeniul 178-265°C. În continuare au fost efectuate numeroase studii asupra CO_2 - imină sintetizaţi cu variate sisteme catalitice propunându-se mecanisme de reacţie. Prima aziridină, a cărei comportare în reacţia de copolimerizare cu CO_2 a fost studiată în detaliu, este N-feniletilenimina, urmată la un interval de câţiva ani de alchilaziridine.

Copolimeri CO_2 - N - feniletilenimina

După sinteza terpolimerului CO_2-CH_2O-N-feniletilenimină, Kagiya a efectuat un studiu extensiv asupra copolimerizării CO_2-N-feniletilenimină catalizată de acizi slabi Brönsted (fenol, acid acetic, fenol-3-fenil oxazolidonă-2, trietilamină). În tabelul 1 se dau rezultatele obţinute în urma copolimerizărilor catalizate de fenol, catalizatorul care s-a dovedit a fi cel mai eficient din cei folosiţi.

Copolimerizarea are loc după schema:



Cu creşterea concentraţiei CO_2 la alimentare a crescut şi conţinutul de unităţi uretanice, până la 25,8% mol., temperatura de topire a copolimerului scăzând de la 268°C la 160°C.

În studiul mecanismului copolimerizării s-a pornit de la ipoteza formării unui complex CO_2-N-feniletilenimină prin interacţiune donor-acceptor dintre N-feniletilennimina bazică şi dioxidul de carbon având caracter acid. Dovezi pentru existenţa acestui complex au fost furnizate de spectrele UV ale amestecurilor celor doi componenţi în diferite proporţii.

Dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, Institutul de Tehnologie Chimică, Brazi

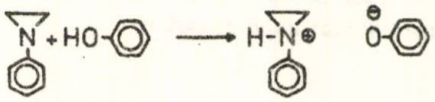
Tabelul 1

COPOLIMERIZAREA CO_2-N-FENILETILENIMINĂ [3]*

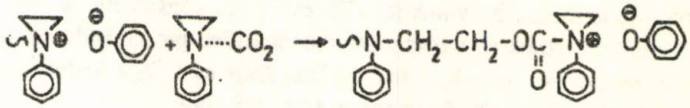
Raport alimentare (molar) CO_2/N-feniletilenimină	Cantitate copolimer, mg	Punctul de topire °C	CO_2 în copolimer %	uretan în copolimer, %
1,01	254	268	2,91	3,0
2,21	283	258	5,30	5,61
5,02	275	245	11,1	12,5
10,03	290	178	14,5	17,0
27,11	297	165	18,6	22,8
34,52	280	160	20,5	25,8

*) Condiţii de polimerizare: - temperatură de reacţie: 100°C;
- durata: 5 h;
- concentraţie catalizator: 0,15% mol. faţă de N-feniletilenimină.

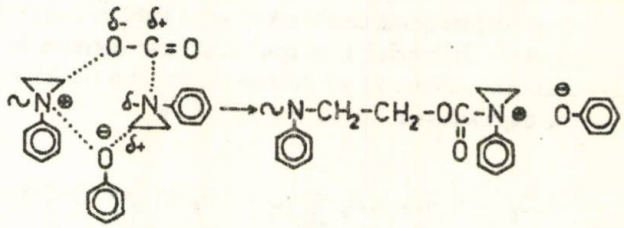
Prima etapă a iniţierii este interacţiunea N-feniletileniminei cu acidul slab Brönsted (în cazul de faţă fenolul [4]:



Conform mecanismului propus, ionul terminal imoniu poate reacţiona fie cu complexul echimolecular CO_2-N-feniletilenimina, fie cu N-feniletileimina necomplexată.



Autorii consideră că gruparea uretanică în copolimer se formează prin inserţia complexului echimolecular în lanţul de propagare a ionului imoniu printr-o stare de tranziţie cu şapte membri:



Această schemă de reacţie a fost confirmată şi prin măsurători cinetice.

Copolimerii CO_2-N feniletilenimină se mai pot sintetiza utilizând drept catalizatori săruri metalice şi compuşi organometalici, cu sau fără solvenţi [5,6]. Principalele rezultate ale acestei serii de copolimerizări sunt prezentate în tabelul 2.

Şi în acest caz proporţia legăturilor uretanice a crescut odată cu creşterea raportului de alimentare a CO_2 faţă de imină. S-a studiat, de asemenea, efectul temperaturii de reacţie asupra randamentului copolimerizării şi conţinutului de legături uretanice. Cu creşterea temperaturii, conţinutul de legături uretanice a crescut până la 80% la 120-150°C, la temperaturi superioare scăzând accentuat. Randamentul copolimerizării a crescut practic linear cu creşterea temperaturii.

Mecanismul copolimerizării catalizate de săruri metalice şi compuşi organo-metalici este similar celui propus de Kagiya [4].

Tabelul 2

COPOLIMERIZAREA CO_2-N-FENILETILENIMINĂ CATALIZATĂ DE SĂRURI METALICE ŞI COMPUŞI ORGANOMETALICI [6]

Catalizator	Solvent	Raport molar, CO_2/imină	Copolimer, mg	Conţinut legături uretanice, %
-	-	41,6	29	11,1
$Al(OBu)_3$	-	41,6	297	19
$Ti(OBu)_4$	-	18,4	298	6,4
$ZnCl_2$	-	20,8	325	5,6
$MnCl_2.4H_2O$	-	20,8	270	14,3
$Al(OBu)_3$	*n* hexan	41,6	322	9,9
$Al(OBu)_3$	THF	20,8	285	19
$Ti(OBu)_4$	*n* hexan	20,8	195	7,5
$MnCl_2.4H_2O$	*n* hexan	20,8	279	47,1
$MnCl_2.4H_2O$	CH_3CN	40	359	46
$Mn(acac)_2$	*n* hexan	20	290	58,7

Condiţii de polimerizare: - temperatură: 100°C;
- durata:3 h;
- N-feniletilenimină: 0,3 ml; catalizator:0,05g; solvent: 0,6 ml.

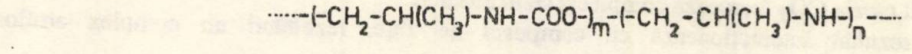
Tabelul 3

EFECTUL TEMPERATURII ASUPRA COPOLIMERIZĂRII CO_2-PROPILENIMINĂ (RAPORT MOLAR CO_2/IMINĂ: 5/1, DURATA: 3 h)

Temperatura, °C	Conversie, %	ηsp/c, g/dl	Proporţie legături uretanice, %
-78	0	-	-
-20	27,4	-	3,62
0	32,93	0,114	8,07
20	58,14	0,285	22,53
40	38,44	0,294	25,95
60	78,50	0,434	27,10
80	75,94	0,528	37,03
100	93,87	0,515	52,58

Copolimeri CO_2 - alchilaziridine

Pentru sinteza copolimerilor CO_2-propilenimină (metilaziridină) s-a întrebuinţat drept catalizatori bromura de fenilmagneziu, acidul sulfuric, H_2O sau $Ca(NH_2)_2$, obţinând un produs pulverulent având formula generală [7]



unde: m = 5-40 şi n=5-40 în macromoleculă.

Tabelul 4

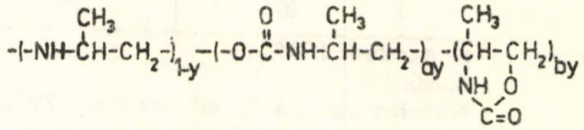
EFECTUL DURATEI DE COPOLIMERIZARE ASUPRA COPOLIMERIZĂRII CO_2 - PROPILENIMINĂ

Temperatura, °C	Durata, h	Conversie, %	ηsp/c g/dl	Proporţie leg. uretanice, %
60	0,5	46,69	0,232	24,34
60	1	52,15	0,208	21,60
60	3	78,50	0,434	27,10
60	5	70,05	0,312	43,40
0	3	25,88	0,114	8,07
0	4,5	90,90	0,238	15,28
0	16	91,74	0,282	38,88

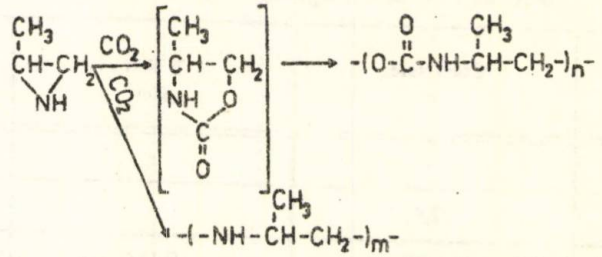
Soga a sintetizat copolimerii CO_2 cu propilenimină [8,9] şi etilenimina [10] în absenţa catalizatorilor. Copolimerizarea CO_2-etilenimină a fost efectuată la 80°C, timp de 18 h, cu diverse rapoarte molare CO_2-etilenimină. Cu creşterea ponderii CO_2 în amestecul de alimentare s-au obţinut procente mai mari de legături uretanice, ajungându-se la 30,6% legături uretanice.

Sinteza copolimerilor CO_2-propilenimină a fost realizată cu şi fără solvenţi, în condiţii variate, studiindu-se efectul temperaturii, al duratei reacţiei, al raportului CO_2/imină în amestecul iniţial şi al naturii solventului. În tabelul 3 se dau rezultatele obţinute în urma copolimerizărilor efectuate la diferite temperaturi.

S-a constatat odată cu creşterea temperaturii o creştere a conversiei, a masei moleculare şi a conţinutului în legături uretanice. Copolimerii obţinuţi sub 0°C au fost uleiuri uşor vâscoase, în timp ce produşii obţinuţi peste 20°C au fost pulberi albe cristaline. Spectrele în IR indică următoarea structură generală:



Schema de reacţie propusă de autori implică prezenţa unui intermediar de tip oxazolidonă, stabil doar la temperaturi joase, care trece apoi în poliuretanul linear. Paralel cu formarea poliuretanului se produce şi homopolimerizarea iminei, catalizate, probabil, de un compus ionic instabil al CO_2 cu aziridina.



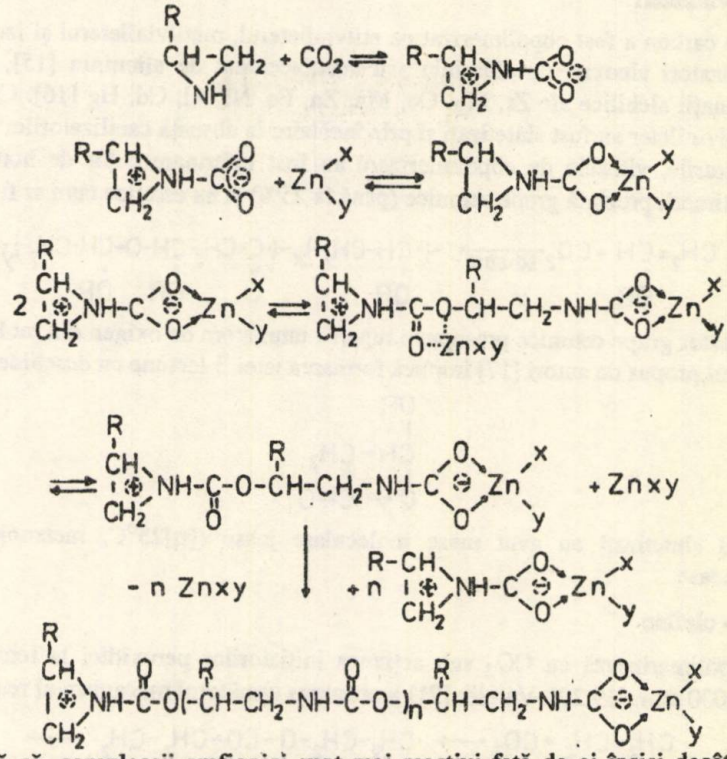
Cu creşterea duratei copolimerizării a crescut conversia şi conţinutul de legături uretanice (tabelul 4).

Mărirea proporţiei CO_2 în amestecul iniţial a avut ca efect creşterea conversiei şi viscozităţii, neafectând însă, practic, conţinutul în CO_2 al copolimerului.

Chiang [11] a obţinut copolimeri CO_2-propilenimină folosind drept catalizator tetrabutoxid de titan, parametrii procedeului propus reprezentând însă diferenţe sensibile faţă de sinteza copolimerului în absenţa catalizatorilor.

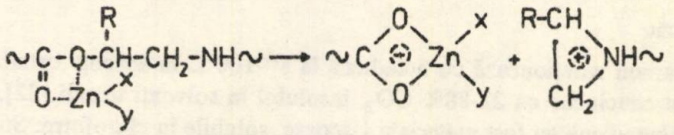
Spre deosebire de copolimerii trecuţi în revistă până acum, care conţin procente reduse de dioxid de carbon în lanţ, Kuran [12] a reuşit să sintetizeze recent copolimeri CO_2-aziridină alternanţi, utilizând sisteme catalitice pe bază de Et_2Zn. Poliuretanii obţinuţi au fost oligomeri, având masele moleculare situate în domeniul 370-605. Drept catalizatori s-au folosit Et_2Zn, $EtZnOCH_3$, Et_2Zn/rezorcină, Et_2Zn/tiorezorcină, Et_2Zn/pirogalol, Et_2Zn/aminofenol şi Et_2Zn/o-fenilendiamină. Este evident că în copolimerizarea CO_2-aziridine nu mai este valabil mecanismul anionic coordinativ propus pentru sistemul CO_2-epoxizi, întrucât, spre deosebire de copolimerizarea CO_2-epoxizi, atât Et_2Zn cât şi $EtZnOCH_3$, au prezentat activitate catalitică. În elaborarea unei ipoteze pentru mecanismul de reacţie Kuran [4] porneşte tot de la informaţia din literatură potrivit căreia CO_2 formează complecşi cu aziridinele.

Complexul rezultat interacţionează cu compusul de zinc, rezultând un complex amfion ("zwitterion") care polimerizează în continuare:



Se sugerează că, complecşii amfionici sunt mai reactivi faţă de ei înşişi decât faţă de aziridina necomplexată comportament care ar avea ca rezultat structura alternantă a copolimerului.

Masa moleculară redusă a poliuretanilor sintetizaţi cu aceste sisteme catalitice este explicată prin existenţa unor molecule de catalizator complexate care poate cauza ruperea legăturii O-CH(R) în catenă:



Studiul copolimerizării CO_2-aziridină, aflându-se într-un stadiu relativ incipient nu a condus până în prezent la sintetizarea unor produşi cu masă moleculară suficient de ridicată. Valorile calculate pentru proprietăţile fizico-mecanice ale unui poliuretan CO_2-propilenimină ipotetic cu masă moleculară înaltă pe baza contribuţiilor atomice (tabelul 5) sunt interesante, stimulând încercările de sinteză ale poliuretanilor înalţi pe bază de CO_2-aziridine.

Tabelul 5

PROPRIETĂŢILE CALCULATE ALE UNUI COPOLIMER ÎNALT CO_2 - PROPILENIMINĂ [13]

Caracteristică	U.M.	Copolimer CO_2-propilenimină
Temp. tranziţie vitroasă, Tg	°C	353
Densitate	g/cm^3	1,265
Modul de elasticitate, E	N/m^2	$3,6x10^9$
Rezistenţa la rupere (σ max)	N/m^2	$7,05\text{-}10^7$

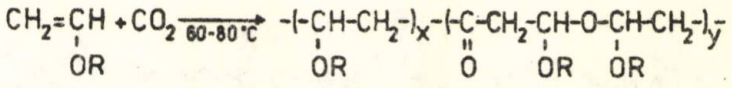
Copolimeri CO_2 - episulfuri

În literatură a apărut până în prezent o singură informaţie privitoare la copolimerizarea CO_2 cu episulfuri, cea realizată de Kuran [14] cu sisteme catalitice pe bază de Et_2Zn. Propilen sulfura a copolimerizat cu CO_2 în prezenţa sistemelor Et_2Zn-pirogalol (2:1) şi Et_3Al-pirogalol (2:1), în mediu de dioxan, la 45°C, 30 at CO_2, timp de 44, respectiv 92 h, rezultând produse cauciucoase, alb-gălbui, insolubile în solvenţi uzuali, conţinând 10, respectiv 42% CO_2 încorporat.

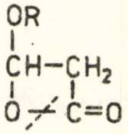
Copolimeri CO_2 - vinileteri

Dioxidul de carbon a fost copolimerizat cu etilvinileterul, metilvinileterul şi izobutil vinileterul la 60-80°C, cu catalizatori alcoxizi de aluminiu sau acetilacetonat de aluminiu [15], cât şi carboxilaţi, carbonaţi şi combinaţii alchilice ale Zr, Mg, Co, Mn, Zn, Fe, Ni, Al, Cd, Hg [16]. Copolimerii CO_2 cu metilvinileter şi etilvinileter au fost sintetizaţi şi prin încălzire în absenţa catalizatorilor [17,18].

În toate cazurile, vitezele de copolimerizare au fost inferioare celor de homopolimerizare ale vinileterilor. Copolimerii prezintă grupe cetonice (până la 25%) şi nu esterice cum ar fi fost de aşteptat:



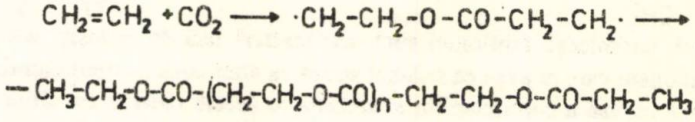
Apariţia acestor grupe cetonice presupune ruperea unui atom de oxigen din molecula dioxidului de carbon. Mecanismul propus de autori [17] implică formarea unei β-lactone cu deschiderea ciclului:



Copolimerii sintetizaţi au avut mase moleculare joase ([η]25°C, metanol=0,03) fiind mase transparente, lipicioase.

Copolimerii CO_2 - olefine

Etilena copolimerizează cu CO_2 sub acţiunea iniţiatorilor peroxidici la temperaturi ridicate şi presiune până la 1000 atm. [19,20]. Vaţulik [21] a presupus următorul mecanism al reacţiei:



neaducând, totuşi, argumente în favoarea lui.

Copolimeri CO_2 - diene

Dioxidul de carbon reacţionează cu butadiena la 80-100°C în absenţa catalizatorilor rezultând un copolimer transparent cauciucos cu 22-38% CO_2, insolubil în solvenţi uzuali [22]. Copolimerii CO_2 cu izopren şi 2,3 dimetilbutadienă au fost materiale viscoase, solubile în cloroform. Studiile spectrelor în IR ale copolimerilor indică prezenţa grupelor carbonil, considerând că şi în acest caz copolimerizarea are loc prin compuşi intermediari lactone, ca în cazul vinileterilor.

Copolimeri CO_2 - formaldehida

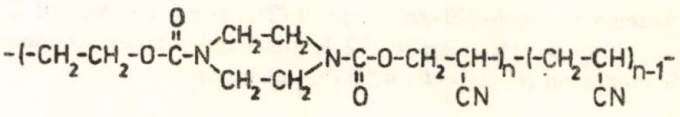
Formaldehida poate fi copolimerizată cu dioxidul de carbon în mediu de solvenţi cloruraţi, în prezenţa unor acizi tari (sulfuric, clorhidric, *p*-toluen sulfonic etc.) la 80-100°C şi 50 at CO_2 [23].

Chiang [24] a sintetizat copolimerul alternant CO_2-formaldehidă în prezenţa aminelor (trietilendiamina, trietilamina, piridina şi hexametilentetramina), la 120°C. După 100 h de reacţie conversia a variat în funcţie de catalizator între 2,95-40,23%, iar masa moleculară medie numerică a copolimerului a fost situată în domeniul 1800-2000.

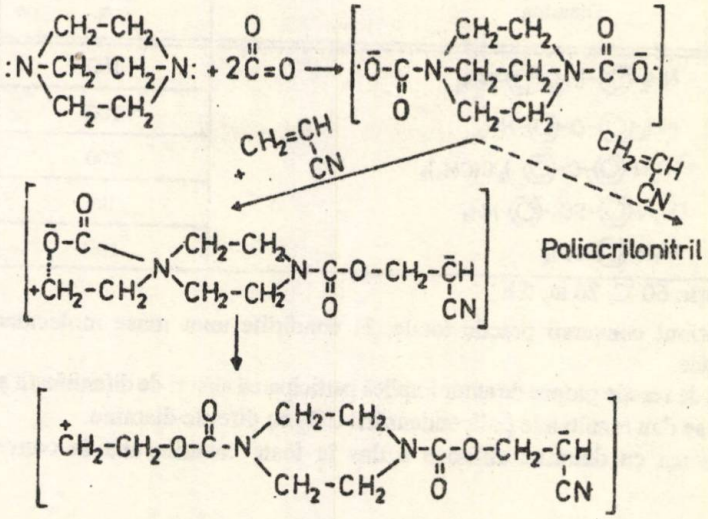
Autorul sugerează un mecanism anionic pentru reacţia de copolimerizare, care este iniţiată de amina terţiară.

Copolimeri CO_2 - acrilonitril

Copolimerizarea CO_2 - acrilonitril a fost realizată de Chiang [25] în prezenţa trietilendiaminei, la 120°C. Randamentul şi masa moleculară a copolimerului au crescut odată cu creşterea cantităţii de trieilamină utilizată. Din analiza elementară, cât şi din spectrul în IR, a reieşit că produsul este un terpolimer 1:2:1 cu încorporarea catalizatorului conţinând şi porţiuni de homopoliacrilonitril, conform formulei generale:



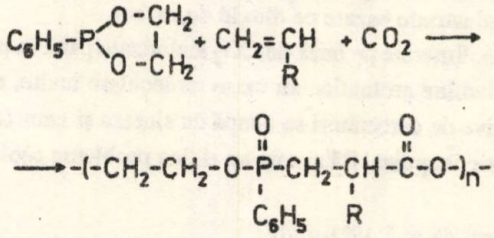
Conform mecanismului propus, are loc o copolimerizare prin amfioni, inițiată de deschiderea inelului carbonatului format la temperatură înaltă, care este un intermediar al reacției dintre trietilendiamină și CO_2:



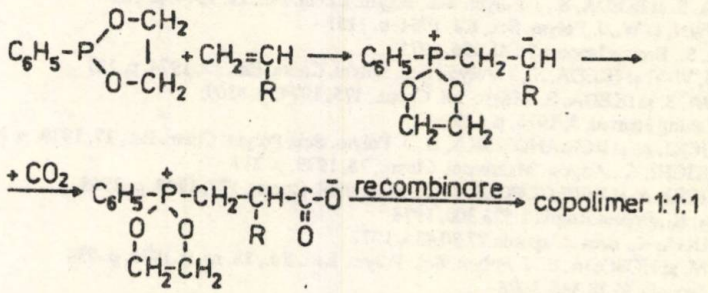
Masa moleculară medie numerică determinată prin cromatografie de gel s-a situat în domeniul 1500-2200.

Terpolimeri CO_2 - fosfonit ciclic-compus acrilic

Un amestec de CO_2, etilenfenilfosfonit și acrilonitril sau acrilat de metil, în absența vreunui catalizator, la temperaturi de 130-150°C, dă un copolimer ternar alternant, cu mase moleculare de maxim 2000 [26,27]:



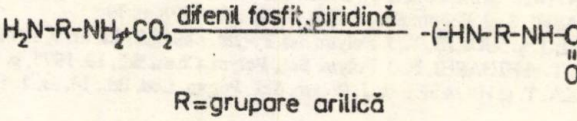
Creșterea temperaturii și presiunii CO_2 duce la creșterea masei moleculare, copolimerii obținuți prezentându-se sub forma unor pulberi albe cu temperaturi de topire de 40-50°C, solubili în solvenți polari. Mecanismul propus de autori implică formarea unui amfion ternar după următoarea schemă:



Amfionul ternar va da prin recombinare copolimerul ternar alternant.

Poliuree pe bază de CO_2 și diamine aromatice

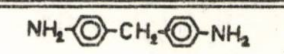
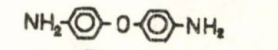
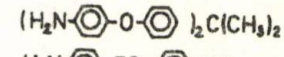
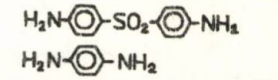
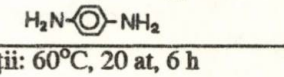
Poliuree, având mase moleculare înalte, au fost obținute de Yamazaki prin policondensarea CO_2 cu diamine aromatice utilizând difenilfosfit în mediu de piridină în condiții blânde (40-80°C, 10-40 at CO_2), după următoarea schemă [28-30].



R=grupare arilică

Tabelul 6

POLICONDENSAREA CO_2 CU DIFERITE DIAMINE ÎN PREZENȚA DIFENILFOSFITULUI ȘI PIRIDINEI*)

Diamina	Conversie, %	[η]
	100	2,24
	100	0,51
	100	2,14
	86	0,14
	100	0,09

*) condiții: 60°C, 20 at, 6 h

S-au obținut conversii practic totale, în condițiile unor mase moleculare depășind 50 000, indiferent de presiune.

Mecanismul de reacție propus de autor implică participarea alături de difenilfosfit și a piridinei în reacție.

În tabelul 6 se dau rezultatele policondensării CO_2 cu diferite diamine.

Policondensarea cu diamine alifatice a dus în toate cazurile atât la conversii, cât și la mase moleculare joase.

Concluzii

Utilizarea CO_2 ca materie primă industrială este limitată la câteva tehnologii (sinteza ureei sau cea a acizilor hidroxibenzoici). Această situație este profund dezavantajoasă deoarece cea mai mare pondere a hidrocarburilor prelucrate industrial se regăsesc mai devreme sau mai târziu sub forma dioxidului de carbon. Cercetările recente privitoare la sinteza unor produși macromoleculari pe bază de dioxid de carbon cât și numeroasele reacții de sinteză organică pornind de la acesta constituie un puternic stimulent în dezvoltarea unor tehnologii industriale bazate pe dioxid de carbon.

În privința produselor polimerice pe bază de CO_2 sintetizate până în prezent copolimerii cu epoxizii cât și poliureile pe bază de diamine aromatice au mase moleculare înalte, restul fiind oligomeri. Pe plan mondial, tot mai multe colective de cercetători se ocupă cu sinteza și caracterizarea copolimerilor pe bază de CO_2, o materie primă practic inepuizabilă și care va ridica probleme ecologice tot mai mari.

Bibliografie

1. ANDREI, C., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 7, 1995, p. 615
2. KAGIYA, T., NARITA, K. și KONDO, M., Bull. Chem. Soc. Jap., **42**, nr. 11, 1969, p. 3211
3. KAGIYA, T. și MATSUDA, T., Polym. J., **2**, nr. 3, 1971, p. 398
4. KAGIYA, T., KONDO, T. și FUKUI, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1968, p. 2473
5. SOGA, K. și IKEDA, S., J. Polym. Sci., Polym. Lett., Ed., **11**, 1973, p. 479
6. SOGA, K., HOSODA, S. și IKEDA, S., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 1974, p. 729
7. WALL, L.A. și BROWN, D.W., J. Polym. Sci., C4, 1964, p. 1151
8. SOGA, K. și IKEDA, S., Brevet Japonia 75 41.996, 1975
9. SOGA, K., CHIANG, W-Y. și IKEDA, S., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 1974, p. 121
10. SOGA, K., HOSODA, S. și IKEDA, S., Makromol. Chem., 175, 1974, p. 3309
11. CHIANG, W.-Y., Tatung Journal, **5**, 1976, p. 189
12. KURAN, W., ROKICKI, A. și ROMANOWSKA, D., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **17**, 1979, p. 2003
13. KURAN, W. și ROKICHI, A., Angew. Makromol. Chem., 78, 1979, p. 217
14. KURAN, W., ROKICKI, A. și WIELGOPOLAN, W., Makromol. Chem., 179, 1978, p. 2545
15. IKEDA, S. și SOGA, K., Brevet Anglia 1.523.300, 1978
16. IKEDA, S. și MASUGA, K., Brevet Japonia 77 30.436, 1977
17. SOGA, K., SATO, M. și HOSODA, S., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **13**, nr. 9, 1975, p. 534
18. IKEDA, S., Brevet Japonia 76 38.386, 1976
19. SARGENT, D.E., Brevet SUA 2.462.680, 1949
20. ANDREI, C., "Copolimeri ai etilenei în sistem radicalic", Petrobrazi S.A., 1968, p. 54
21. VAȚULIK, K., Chimia monomerilor, T1, M, 1960, p. 147
22. SOGA, K., HOSODA, S. și IKEDA, S., Makromol. Chem., 176, 1975, p. 1907
23. ISHIKI, T., YOSHINO, H., KATO, T. și KONDO, T., Brevet Japonia 78 42.292, 1978
24. CHIANG, W.Y., Ta Tung Hsuch Pao, **8**, 1978, p. 258
25. CHIANG, W.Y., Proc. Natl. Sci. Comun., Repub. China, **2**, nr. 2, 1978, p. 170
26. SAEGUSSA, T., KOBAYASHI, S. și KIMURA, Y., Macromolecules, **10**, nr. 1, 1977, p. 68
27. SAEGUSA, T. și KOBAYASHI, S., J. Polym. Sci., Polym. Symp., **62**, 1978, p. 79
28. YAMAZAKI, N., HIGASHI, T. și IGUCHI, T., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., **12**, nr. 9, 1974, p. 517
29. YAMAZAKI, N., IGUCHI, T. și HIGASHI, F., J. Polym. Sci., Polym. Chem.Ed., **13**, 1975, p. 785
30. YAMAZAKI, N., TOMIOKA, T. și HIGASHI, F., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **14**, nr. 1, 1976, p. 55

Intrat în redacție: 21 IV 1995

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, Bucureşti
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă oferă din Farmacia Domnului prin produsele sale:

- **Anghinară frunze**
- **Anghirol comprimate**
- **Anghirol extract fluid**
- **Anghirol extract sicc**

Tratamente eficace în afecţiuni hepato-biliare, gastroduodenale, renale, alergice, dermatologice, circulatorii, în spasmofilie, arterioscleroză şi diabet zaharat

Plante, principii active şi medicamente naturale noi

Patlagina (Plantago)

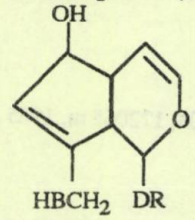
I. Principii active - activitate farmacologică

Folosite încă din antichitate ca medicament diuretic, hemostatic, antimalaric şi antihelmintic, frunzele de patlagină (limba oii) se recoltează de obicei de la trei specii de plantago: lanceolata, media şi major, toate aparţinând familiei plantaginaceae [1, 2].

În zilele noastre, virtuţile terapeutice ale frunzelor de patlagină sunt mai bine cunoscute şi utilizarea lor mai largă. Se menţionează de obicei [3-6] folosirea lor în tratament intern la bronşite cronice, astm bronşic, ulcer, diaree, hipercolesterolemie, hipertensiune arterială, calculoză renală şi arterioscleroză. În tratament extern, frunzele de patlagină (plantagiris folium) se folosesc în cazul ulcerului varicos, al ulceraţiilor cutanate, al furunculozelor, al afecţiunilor oculare (conjunctivită, blefarită), al afecţiunilor ginecologice şi ORL. Utilizările menţionate se bazează pe multiplele proprietăţi farmacologice ale patlaginei, cum sunt: acţiune antiinflamatoare, antipruriginoasă, hemostatică, emolientă, laxativă, bactericidă, cicatrizantă, astringentă şi diuretică.

Diverse clase de compuşi organici conferă patlaginei aceste proprietăţi. Metode complexe de analiză, incluzând tehnici de separare moderne, cromatografie de strat subţire şi de lichide de înaltă performanţă [7], cuplate cu spectrometrie de masă, spectrometrie de emisie şi absorbţie [8] au contribuit la identificarea şi determinarea cantitativă a principiilor active din patlagină.

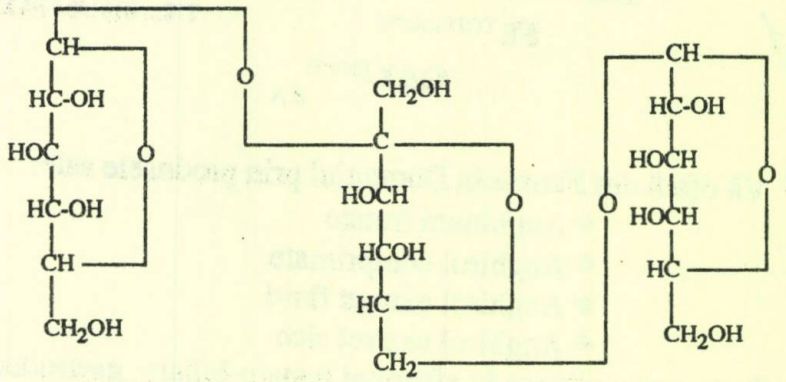
Printre compuşii mult discutaţi ca principii active sunt glicozidele cu aglicon iridoidic de tipul aucubozidei, având formula I, în care R=glucozil. Prin hidroliză aucubozida se transformă în aucubinogenină (I R=H) şi glucoză. Aucubinogenina este instabilă: la cald ea se transformă în pigmenţi de culoare neagră, ceea ce explică înnegrirea frunzelor uscate necorespunzătoare, ca şi culoarea închisă a unor extracte. Se afirmă că proprietăţile bactericide, antiinfecţioase ale plantei se datoresc în cea mai mare parte derivaţilor de aucubină care au proprietăţi antibiotice.



I. Aucubozidă

Acţiunea bactericidă se corelează şi cu prezenţa a numeroase flavone, a diferiţi polifenoli ca şi a saponinelor, taninurilor, prezente în frunzele de patlagină [9]. Acţiunea astringentă, calmantă a frunzelor se datoreşte atât taninurilor cât şi unui număr mare de acizi şi hidroxacizi organici cum sunt: acidul benzoic, cinamic, vanilic, siringic, cumaric, salicilic, gentisic, citric, fumaric şi lignogeric.

De o mare importanţă în conturarea acţiunilor farmacologice ale patlaginei sunt mucilagiile. Formate mai ales din xiloză, acid poliuronic şi pentozani, mucilagiile conferă frunzelor de patlagină o acţiune emolientă. Legat de această acţiune se menţionează identificarea planteozei, o trioză având formula II, alături de pectine, triholozide şi alte structuri înrudite cu hidraţii de carbon.



II. Planteoză

Importantă în tratamentul furunculozelor, acţiunea emolientă a frunzelor de patlagină asigură înmuierea tegumentelor, pătrunderea enzimelor proteolitice, macerarea pielii şi eruperea furunculului sub presiunea materialului colectat. Plaga deschisă este apoi dezinfectată de substanţele cu acţiune antibiotică şi cicatrizată sub acţiunea taninurilor, fenolilor şi flavonelor, vindecându-se repede.

Multiplele acţiuni menţionate recomandă frunzele de patlagină în tratamentul stărilor inflamatorii catarale ale căilor respiratorii, ale tractusului intestinal şi urogenital şi în afecţiuni oculare. Alături de numeroase enzime, în frunzele verzi de patlagină se găsesc şi diferite vitamine: A, K, C [10, 11], carotenoizi, B sitosterol, acizi graşi nesaturaţi care contribuie la refacerea ţesuturilor lezate. Aceste substanţe organice se găsesc frecvent legate de ioni metalici [12], printre care se menţionează de obicei Al, K, Se, Cr, Co, Ni [13], fiecare dintre acestea având un rol important în organism [14].

În terapeutică sunt, de asemenea, utilizate ca remediu antidiareic şi seminţele de patlagină, cu un bogat conţinut în taninuri, pectine, proteine şi acizi graşi [15].

Unele date de literatură [16] menţionează pentru frunzele de patlagină o actiune de inhibare a neoplasmului, iar alte date subliniază importanţa plantei în studiul factorilor alergeni din polenul plantelor [17].

Pe lângă utilizarea sa ca medicament în diferite afecţiuni, patlagina se foloseşte în industria alimentară, în mod deosebit la prepararea băuturilor alcoolizate sau nealcoolizate.

Bibliografie

1. KNEIP, S., Farmacia verde, Edinter, Bucureşti, 1994
2. BENIGNI, R., Pianti medicinali. Chimica, Farmacologia e Terapia, II, Inverni & Della Beffa, Milano, 1964
3. BOJOR, O., ALEXAN, M., Plantele medicinale - izvor de sănătate, Ceres, Bucureşti, 1991
4. GEICULESCU, V., Bioterapie, Ed.Ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1986
5. SABIN, I., Să ne tratăm fără medicamente, Ed.Ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1990
6. PĂUNESCU, T., HOSSU, T., Apifitoterapia, Ed.Apimondia, Bucureşti, 1983
7. KNIREL, Iu.A., J.Chromat., **329**, nr. 1, 1985, p. 153
8. STUENZI, H., Mitt.Geb.Lebensmittelunters.Hyg., **79**, nr. 1, 1988, p. 99
9. TAGUCHI, H., Gendai Toyo Igaku, **4**, nr. 2, 1983, p. 47
10. SCHNEIDER, V., Ernachr-Umsch, **31**, nr. 2, 1984, p. 54
11. ISTRĂTESCU-GUTI, L., Farmacia (Bucharest), **33**, nr. 2, 1985, p. 113
12. PALMERSTONE, N., J.Food Sci., **51**, nr. 2, 1986, p. 522
13. GAMBI, O., Acta oecol. [Ser.]Oecol.Plant, **3**, nr. 3, 1982, p. 291
14. GRUBER, W., Spurinelemente und mineral stoffe, Samson Druck, St.Margarethen, 1992
15. RICKARDSON-VICKS, Inc.Jpn.Kokai, Tokyo Koho J.P. 60.104.013 [85.104.013]; CA **103**, 172065 m, 1985
16. RUBENCHICK, B., Vopr.Pitan, **1**, 1985, p. 48
17. RICHMAN, P., J.Biol.Stand., **16**, nr. 4, 1988, p. 225

LILIANA MANEA

TEODOR DEHELEAN
NICOLETA VÂLCEANU
RADU VÂLCEANU

Înlocuitorii de sânge - emulsii pe bază de compuși organici fluorurați. III

C.Z.: 661.8...336:61

The paper presents the research results obtained in fluorinated organic compounds, to be used as blood substitutes.
Particular attention is given to the inverse excretion rate versus emulsion stability relationship and to its sharp dependence on molecular weight. Oxygen-dissolving capacity, rheological characteristics, and intravascular persistence are also discussed.

O abordare nouă a procedeelor de obținere a compușilor organici perfluorurați este aceea în care se pleacă de la segmente scurte perfluorurate, evitând schimbările dure ale trecerii de la legătura C-H la legătura C-F [1,8].

Unele dintre materiile prime precursoare purificate superior sunt disponibile industrial. Tetrafluoroetilena, C_2F_4, este un bun exemplu [2]. Pentru a permite o corectă polimerizare, cantitatea totală de impurități trebuie menținută în ordinul de mărime a câtorva părți pe milion.

Aceste condiții realizate fac tetrafluoroetilena, tetrafluoroetilenoxidul, hexafluoropropilenoxidul, hexafluoropropilena și perfluoroalchiliodurile precursori ideali pentru compușii de uz medical.

Telomerizarea și condensarea la molecule mai mari se poate realiza prin reacții selective potrivite:

$$F_2C = CF_2 \xrightarrow[150^oC]{I_2 + IF_5} C_2F_5I \xrightarrow{xF_2C = CF_2} C_2F_5(CF_2CF_2)_xI$$

sau:

$$CF_3CF = CF_2 \xrightarrow{I_2 + IF_5} CF_3CFICF_3 \xrightarrow{xF_2C = CF_2} (CF_3)CF(C_2F_4)_xI$$

$$R_FI \xrightarrow[200^oC]{CH_2CH_2} R_FC_2H_4I \xrightarrow[EtOH]{KOH} R_FCH = CH_2 \xrightarrow[200^oC]{R_FI} R_FCHICH_2R'_F \xrightarrow[EtOH]{KOH} R_FCH = CHR'_F$$

și:

$$R_FI \xrightarrow{Br_2} R_FBr + I_2$$

în care: R_F și R'_F sunt C_6F_{13} $i-C_7F_{15}$ C_8F_{17} ș.a.

Avantajele procedeului prezentat prin reacțiile anterioare sunt acelea ale posibilității de a obține serii omoloage și ale producerii de schimbări structurale limitate, ceea ce permite selecția termenului optim din cadrul unei serii structurale.

Produsele obținute pe această cale sunt mai pure, mai puțin toxice, fiabile și compatibile.

Asemenea performanțe se impun și surfactanților și cosurfactanților care intră în compoziția înlocuitorilor de sânge, vectori de oxigen în organismele vii.

Nota a II-a a apărut în Rev.Chim. (București), **45**, nr. 12, 1994, p. 1062

Ing. TEODOR DEHELEAN, dr. ing. NICOLETA VÂLCEANU și prof. dr. ing. RADU VÂLCEANU, Universitatea Tehnică Timișoara. Institutul de Chimie.

Problema posibilităţii de realizare industrială şi a costului vectorilor de oxigen s-a trecut mult timp cu vederea, datorită implicării lor în salvarea de vieţi omeneşti. Acest aspect poate fi neglijat în mod legitim atât timp cât cercetarea se ocupă de înţelegerea fenomenelor.

Stabilitatea structurilor şi a relaţiilor dintre structuri şi proprietăţi sunt interese majore, care merită şi efort financiar. Concluzii sigure se obţin după experimentări cu mai multe kilograme de produs, pe loturi reprezentative extinse biologic.

Totuşi posibilitatea producerii industriale devine o problemă imperativă în demersul final. Dacă înlocuitorii de sânge şi alţi compuşi, aparţinând biotehnologiilor, vor intra în practica medicală, pentru salvarea de vieţi omeneşti, aceştia trebuiesc produşi în cantităţi de sute sau mii de tone pe an. Nu poate fi neglijată în aceste condiţii nici necesitatea purificării avansate, nici reproductibilitatea procedeelor. În prezent se aplică pe scară largă purificarea prin distilări succesive, separarea GC şi extracţia, dovedite indispensabile pentru detoxificare.

Consideraţii economice, care nu se mai au în vedere la prepararea unor cantităţi de ordinul kilogramelor, pot defavoriza unele abordări când trebuiesc obţinute sute de tone de produs.

Capacitatea de dizolvare a oxigenului, viscozitatea şi persistenţa intravasculară a vectorilor de oxigen

Toţi compuşii perfluoruraţi dizolvă cantităţi mai mari de gaze decât apa sau plasma sanguină, dar nu toţi în aceeaşi măsură [3]. Produşii testaţi şi folosiţi în prezent au o capacitate de dizolvare a O_2 de 40-50% vol. Solubilitatea O_2 într-o serie omoloagă descreşte odată cu creşterea greutăţii moleculare.

S-a propus o relaţie empirică ce permite predicţia capacităţii de dizolvare a O_2 a unei serii de perfluorocompuşi în funcţie de structura lor [4]. Se arată astfel că pot fi aşteptate mici diferenţe în ceea ce priveşte această capacitate pentru compuşii aciclici. Nu se aşteaptă să se dovedească capacităţi mari de dizolvare a oxigenului de către compuşii policiclici.

A fost determinată, experimental, o corelaţie între capacitatea de dizolvare a O_2 şi compresibilitatea fluorocarburilor, ceea ce este în concordanţă cu părerea că moleculele de gaz există în solvent fără interacţiuni chimice, în cavităţi formate în solvent.

Sunt consideraţi puţin posibili perfluoroderivaţi noi, cu o capacitate sensibil mai mare de dizolvare a oxigenului decât cei deja cunoscuţi. Totuşi o creştere cu 10-20% a acestei capacităţi ar constitui un avantaj considerabil.

Condiţiile limită în care sunt folosite emulsiile fluorocarbonice, când pacienţii trebuie să respire un amestec bogat în oxigen, fac important demersul ştiinţific în această direcţie.

Creşterea capacităţii de dizolvare şi de transport a oxigenului prin creşterea conţinutului în perfluoroderivaţi al emulsiilor duce rapid la un alt inconvenient, creşterea viscozităţii.

Emulsiile fluorocarbonice cu concentraţii crescute nu se comportă ca fluide newtoniene şi viscozitatea lor creşte mai repede decât creşterea concentraţiei în perfluoroderivaţi. Viscozitatea crescută periclitează una din cele mai spectaculoase aplicaţii ale înlocuitorilor de sânge, care este tratamentul şi recuperarea ţesuturilor ischemice, ca în cazul trombozei, a infarctului ş.a. printr-o mai bună circulaţie periferică [5].

Din fericire, capacitatea de dizolvare a O_2 nu este singurul factor care contribuie la eliberarea de oxigen din emulsie. Extragerea oxigenului de către ţesuturi se realizează mai uşor din emulsii fluorocarbonice decât din hemoglobină, atât din motive termodinamice (absenţa fixării chimice), cât şi cinetice.

Procesul de oxigenare-deoxigenare este mai rapid la o suprafaţă de schimb mărită, atingându-se o proporţie înaltă de difuzie a O_2 prin ţesuturi. Viscozitatea mai scăzută a emulsiilor perfluorurate decât a sângelui permite un aflux crescut de O_2, la un efort cardiac redus, spre ţesuturile care altfel s-ar supune necrozei.

Solubilitatea dioxidului de carbon (CO_2) în perfluoroderivaţi este de circa trei ori mai mare decât a O_2, ceea ce este deosebit de important pentru prevenirea accidentelor vasculare. Eficienţa unui înlocuitor de sânge depinde în mare măsură de timpul de rămânere a purtătorului de oxigen în fluxul sanguin, adică de capacitatea de a evita fagocitoza timpurie. Nu există o dovadă că aceasta ar depinde de natura perfluoroderivaţilor folosiţi. Dimensiunile particulelor aflate în emulsie au însă sigur o influenţă semnificativă. La fel influenţează volumul dozei dată pacientului şi agentul de suprafaţă, care este o componentă a emulsiei.

O creştere considerabilă a perioadei de înjumătăţire a persistenţei în organism, de la 30 la 85 h s-a constatat atunci când dimensiunea medie a particulelor din emulsie a scăzut de la 0,25 la 0,09 μm [5-7]. O creştere asemănătoare s-a constatat odată cu creşterea dozei administrate. Injectarea de doze adiţionale de surfactanţi avantajează reţinerea în organism a perfluorodecalinei [5].

În prezent se admite un timp optim de înjumătăţire al persistenţei în organism de 2-3 săptămâni a perfluoroderivaţilor utilizaţi ca vectori de oxigen în înlocuitori de sânge.

Cercetarea istoriei înlocuitorilor de sânge a putut să aducă o oarecare lumină asupra conceptelor

care au dirijat proiectarea perfluorocompușilor destinați a fi folosiți în rețete de emulsii înlocuitoare de sânge. Cercetările au început cu perfluorotrialchilamine (perfluorotributilamina), au continuat cu perfluorodecalina, perfluorooctilbromura ș.a.

Importanța greutății moleculare a perfluoroderivaților folosiți în emulsii destinate ca înlocuitori de sânge

Greutatea moleculară a perfluoroderivaților folosiți în emulsii destinate ca vectori de oxigen, în înlocuitorii de sânge, pare să fie un factor foarte important în ceea ce privește timpul de reținere în organism. De exemplu:

Compusul:	$C_4F_9CH{=}CHC_4F_9$	$C_4F_9CH{=}CHC_6F_{13}$	$C_6F_{13}CH{=}CHC_6F_{13}$
Gr. mol., (gr/mol)	464	564	664
Timp de înjumătățire în organism, (zile)	7	5	40

Asemenea reguli se constată și în alte serii de compuși [5]. În mod asemănător cresc timpii de retenție, când se adaugă heteroatomi unei structuri, dar descresc atunci când acești heteroatomi înlocuiesc grupe CF_2 sau CF.

Figura 1 constituie o reprezentare generală a variației timpului de reținere în funcție de greutatea moleculară, după determinările lui Yokoyama și colaboratorii, pe mai mult de 50 de compuși, într-o scală logaritmică, ceea ce arată că retenția crește exponențial cu greutatea moleculară [9].

Datele experimentale fac posibilă specificarea intervalului greutăților moleculare acceptabile. Acest interval poate fi fixat între 460 și 520 g/mol.

Alături de greutatea moleculară, difuziunea și efectul Kelvin joacă un rol important în stabilitatea și eficacitatea emulsiilor fluorocarbonice destinate ca vectori de oxigen în organisme vii.

Pentru picături mici de lichide, presiunea de vapori crește când descresc dimensiunile picăturilor. Acest fenomen favorizează unirea picăturilor mici în picături mai mari.

Creșterea temperaturii destabilizează emulsiile.

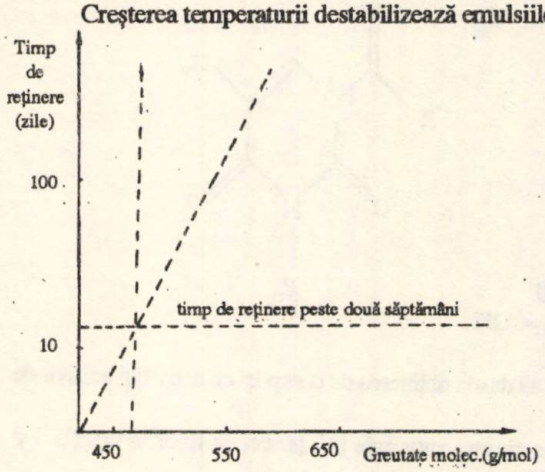


Fig. 1. Dependența timpului de reținere de greutate moleculară a perfluoroderivaților folosiți ca înlocuitori de sânge

Concluzii

Cercetările recente referitoare la înlocuitorii de sânge au permis o abordare nouă a procedeelor de obținere a perfluoroderivaților, care sunt componente esențiale ale înlocuitorilor de sânge.

Tetrafluoroetilena, tetrafluoroetilenoxidul, hexafluoropropilenoxidul și iodurile de perfluoroalchil s-au dovedit precursori ideali pentru compușii de uz medical.

Abordarea din punct de vedere economic a unor procedee a permis reevaluarea unor metode de obținere a perfluoroderivaților utilizabili în emulsii destinate a fi folosite ca înlocuitori de sânge.

Capacitatea de dizolvare a oxigenului, aspectele reologice, persistența în organism, corelate cu greutatea moleculară sunt aspecte importante de care trebuie să se țină seama în formularea înlocuitorilor de sânge.

Bibliografie

1. LE BLANC, M. și RIESS, J.G., Oxigen carryng colloidal blood substitues. Fifth international symposium on perfluorochemical blood substitutes, Mainz, 1981, München, W. Zuckschwerdt Verlag, 1982, p. 43
2. PORTELLA, C. și DONDY, B., Tetrahedron Letters, **32**, nr. 1, 1991, p. 83
3. RIESS, J. și Le BLANC, M., Comptes rendus journés de réanimation médico-chirurgicales, Nancy, France, Mars, 1983. Paris, Médicine et Armé, 1984
4. LAWSON, D.D., MOACANIN, J., SCHERER, K.V., TERANOVA, T.F. și INGHAM, J.D., J. Fluorine Chem., nr. 12, 1978, p. 221
5. RIESS, J.G., Artif. Organs, **8**, nr. 1, 1984, p. 44
6. NAITO, R., Plasma Forum, 1980, p. 153
7. NAITO, R. și YOKOYAMA, K., Fluosol-DA, The Green Cross Corporation Technical Information Series, nr. 5, 1978; nr. 7, 1981
8. WILKINSON, J.A., Chem. Rev., **92**, nr. 4, 1992, p. 505
9. YOKOYAMA, K., NAITO, R., FUKAYA, C., TSUDA, Y., SUYAMA, T., NAITO, R., YAMANOUCHI, K. și SCHERER, K.V., Symposium on organofluorine compounds in medicine and biology, Amer. Chem. Soc. Nat. Meeting, Las Vegas, March, 1982, în Artif. Organs, **8**, nr. 1, 1984, p. 52

Intrat în redacție: 16 IX 1994

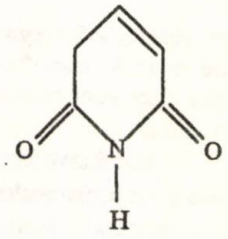
IOAN CRISTEA
STELA CHICHIŞAN

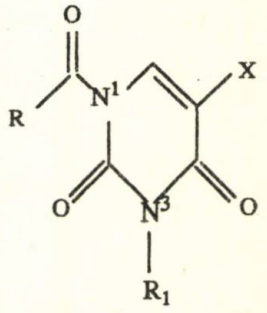
Sinteza uracilului şi a unor N^1-acilderivaţi dublu marcaţi cu $^{15}N_2$

C.Z.:547.856.7

Pure uracil $^{15}N_2$ labeled at the 1 and 3 positions was obtained in one stage from urea $^{15}N_2$ (99,9%) with malic acid (ratio 1:1) in presence of fuming H_2SO_4 (20% SO_3) and P_2O_5, in 53% yield. Acetylation and benzolylation by regioselective reactions led to N^1 acetyl-and-N^1-benzoyluracil $^{15}N_2$. Isotopic purity of compounds was checked by mass spectroscopy.

Uracilul, 2,4-(1H, 3H)-pirimidindiona (1), este una din bazele pirimidinice cu largi aplicaţii nu numai în sinteza de nucleozide şi nucleotide, dar şi în obţinerea de noi compuşi cu activitate fiziologică.





2a; X=R_1=H, R=alchil
2b; X=F, R=alchil, R_1=COR

Reacţiile de acilare la cei doi atomi de azot (N^1 şi N^3) au dus la obţinerea de compuşi cu activităţi anitivirale şi antitumorale.

Derivaţii monoacilaţi la N^1 (2a) s-au dovedit a avea activitate antivirală [1], iar cei cu fluor în poziţia 5 şi diacilaţi la cei doi atomi de azot (2b) o activitate antitumorală [2-4].

Din testele efectuate pe o gamă variată de N^1, N^3-diacil derivaţi de 5-fluorouracil (2b), 1-acetil-3-*o*-tolil-5-fluorouracilul s-a dovedit a fi cel mai eficace împotriva cancerului Ehrilich tiroidian [4]. De aceea marcarea uracilului cu ^{15}N la un atom sau la ambii atomi de azot constituie una din preocupările majore în cercetările biochimice, în determinări structurale prin tehnici moderne RMN-heteronuclear.

Pentru marcarea cu ^{15}N se pleacă de la $^{15}NH_3$ care este trecut în uree $^{15}N_2$ ce reprezintă materia primă în sinteza uracilului.

Partea experimentală

Pentru obţinerea uracilului şi a unor derivaţi s-a folosit uree $^{15}N_2$ de puritate 99,9% (Sigma).

Pentru determinări de structură şi de puritate izotopică s-a utilizat spectrometria de masă (Varian MAT 311, 70 eV).

Sinteza uracilului $^{15}N_2$ (1)

La 12 ml H_2SO_4 oleum (20% SO_3) răcit la -15°C şi în condiţii anhidre, se adaugă în porţiuni sub agitare energetică, 1,8 g (0,03 moli) uree $^{15}N_2$ (99,9%) timp de 15 min. În timpul adăugării temperatura se

Conf.dr. IOAN CRISTEA şi ing. STELA CHICHIŞAN, Universitatea "Babeş Bolyai" Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

menține sub 0°C, reacția fiind puternic exotermă. La acest amestec se adaugă 4,02g (0,03 moli) acid malic și amestecul se agită la 0°C 0,5 h apoi încă o oră la 85°C când începe degajarea intensă de gaz. După 1,5 h prin răcire cu gheață-sare precipită uracilul, care se filtrează, se spală cu 2x10 ml apă rece și se usucă la 100°C.

Se obțin 1,8 g uracil $^{15}N_2$ cu un randament de 53,6%. Produsul se poate recristaliza din 40 ml apă cu 0,2 g C activ, cu un randament la recristalizare de 83%.

Puritatea chimică și izotopică a fost determinată prin spectrometrie de masă (puritate izotopică > 99,4%). Uracilul brut și cel recristalizat au avut aceeași puritate izotopică.

Sinteza N^1-acetiluracilului $^{15}N_2$ (1a)

La 0,34 g (0,003 moli) uracil $^{15}N_2$ în 5 ml acetonitril și 0,4 ml Et_3N se adaugă sub agitare 0,24 g (0,003 moli) clorură de acetil. Amestecul de reacție se agită la 30°C timp de o oră, după care se toarnă în 30 ml apă. Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu eter, după care se usucă în exicator de vid. Se obțin 0,38 g N^1-acetiluracil $^{15}N_2$ pur cu randament de 82,6% (p.t = 190°C).

Sinteza N^1-benzoiluracilului $^{15}N_2$ (1b)

La 0,34 g (0,003 moli) uracil $^{15}N_2$ în 5 ml acetonitril și 0,4 ml Et_3N se adaugă sub agitare 0,42 g (0,003 moli) clorură de benzoil. Amestecul de reacție se agită la 25-30°C timp de o oră după care se toarnă în 30 ml apă. Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu eter, după care se usucă în exicatorul de vid. Se obțin 0,6 g produs pur cu un randament de 92,3% (p.t = 175°C).

Rezultate și discuții

În literatură sunt menționate diferite metode de sinteză a uracilului, unele pornind de la uree [6-10], iar altele de la derivați de uree [11], acid aspartic sau β-alanină [11,12].

Singura metodă accesibilă pentru obținerea uracilului dublu marcat cu un consum minim de izotop ^{15}N este aceea care pornește de la uree prin ciclocondensare directă cu ester formilacetic, acid maleic sau acid malic. Aceste sinteze implică o singură etapă, toate celelalte metode folosesc două sau mai multe etape în sinteza uracilului.

În acest sens cercetările s-au concentrat asupra acestor metode, unde pierderile de uree $^{15}N_2$ sunt minime.

Reacția dintre uree și esterul formilacetic în condiții bazice a dus la uracil cu randamente slabe (~25%). Esterul formilacetic este instabil, lucrându-se de aceea direct cu derivatul sodat obținut prin condensare Claisen dintre acetatul de etil și formiatul de etil în prezența sodiului metalic.

Acidul maleic reacționează de asemenea cu ureea în prezența acidului polifosforic dar și aici randamentele sunt mici (~20%).

Cea mai bună metodă pentru obținerea uracilului pornește de la uree și acid malic în prezența acidului sulfuric oleum.

O singură lucrare din literatură menționează sinteza uracilului $^{15}N_2$, care pleacă de la $^{15}NH_3$ din care se obține uree $^{15}N_2$ ce dă apoi cu acidul malic uracil $^{15}N_2$, fără a specifica randamentele [10].

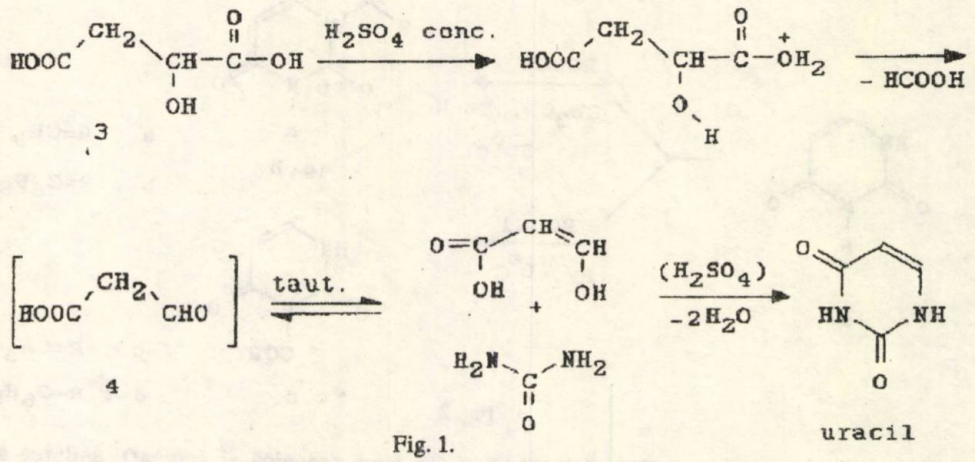


Fig. 1.

α-Hidroxiacizii elimină H_2O și CO în prezența acidului sulfuric și trec în derivați carbonilici. Acidul malic (3) încălzit la 80°C cu acid sulfuric concentrat dă acid formilacetic neizolabil (4) care se poate condensa cu uree în aceleași condiții de reacție să ducă la uracil (fig. 1).

Din datele din literatură [9,10], uracilul este obținut după metoda de mai sus cu randamente cuprinse între 50-60% în raport cu acidul malic (ureea este în exces, 2 moli uree la 1 mol acid malic).

Deoarece ureea este precursorul de ^{15}N s-a urmărit reducerea consumului de uree și găsirea unor condiții de reacție pentru randamente optime raportate la uree.

În reacția de ciclocondensare dintre acidul malic și uree s-au încercat diferiți deshidratanți: H_2SO_4 concentrat, H_2SO_4 oleum (20% SO_3), P_2O_5 și acid polifosforic.

Rezultatele cele mai bune s-au obținut folosind H_2SO_4 oleum (20% SO_3) în prezența unor cantități mici de P_2O_5 și la temperatura de 85°C (tabelul 1).

Temperaturi mai ridicate de 85-90°C determină o scădere considerabilă a randamentului. Durata de reacție este de maxim 2 h, prelungirea timpului de reacție nu aduce îmbunătățiri ale randamentului reacției.

Puritatea chimică, izotopică, respectiv determinări structurale, s-au realizat prin spectrometrie de masă.

Măsurătorile efectuate asupra uracilului $^{15}N_2$ au arătat o puritate izotopică cuprinsă între 99,5-99,9%.

Obținerea N^1-acetil (1a) și respectiv N^1-benzoiluracilului $^{15}N_2$ (1b) s-a realizat pe baza unui studiu asupra regioselectivității celor două poziții N^1 și N^3 din uracil. Studiul a fost realizat prin cromatografie pe strat subțire (plăci silicagel Merck) folosind drept etalon N^1-acetil-uracil și N^1-benzoil-uracil pur (Sigma).

Tabelul 1

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE URACIL $^{15}N_2$ ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL MOLAR ACID MALIC: UREE

Raport molar acid malic:uree	Catalizator	Temperatură/timp	Randament, % uracil*
1 :1	H_2SO_4 concentrat	80°C / 1 h	18,5
1 :1	Acid polifosforic	160°C / 1 h	21,6
1 :1	H_2SO_4 oleum (20% SO_3)	85°C / 1 h	38,3
1 :1	H_2SO_4 oleum (20% SO_3) P_2O_5	85°C / 1 h	48,1
1,2 :1	H_2SO_4 oleum (20% SO_3) P_2O_5	85°C / 1h	50,5
1,5 :1	H_2SO_4 oleum (20% SO_3) P_2O_5	85°C / 1 h	53,6

* Randamentele sunt calculate în raport cu ureea.

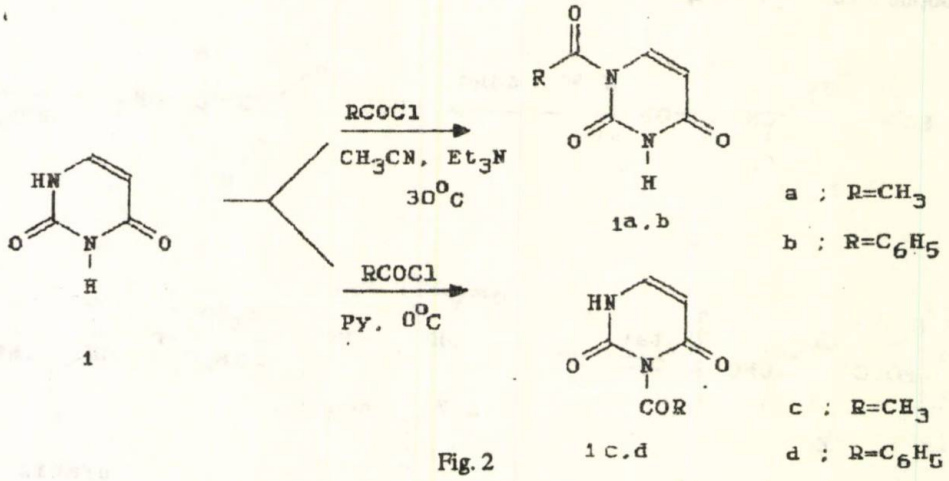


Fig. 2

La temperaturi scăzute (~0°C) și în piridină (ca bază organică și solvent), acilarea are loc cu precădere la poziția 3 mai reactivă, în timp ce la temperatura de 40°C în acetonitril și în prezență de Et_3N, reacția se desfășoară la poziția 1 (fig. 2).

Tabelul 2

PRINCIPALELE FRAGMENTE IONICE (m/z) DIN SPECTRELE DE MASĂ ALE COMPUŞILOR 1, 1a, 1b

Compusul	m/z	Puritatea izsotopică
Uracil	28, 42 (100%), 69, **112** (M^+)	-
Uracil $^{15}N_2$	29, 42 (100%), 70, **114** (M^+)	>99,5%
N^1-acetiluracil	28, 43 (100%), 56, 69, 112, 126, **154** (M^+)	-
N^1-acetiluracil $^{15}N_2$	29, 43 (100%), 70, 114, 128, **156** (M^+)	>99%
N^1-benzoiluracil	28, 42, 105 (100%), 112, 184, **216** (M^+)	-
N^1-benzoiluracil $^{15}N_2$	29, 43, 105 (100%), 114, 186, **218** (M^+)	>99%

Astfel, tratarea uracilului $^{15}N_2$ cu clorură de acetil în CH_3CN şi Et_3N ca bază la temperatura de 30°C duce exclusiv la N^1-acetiluracil $^{15}N_2$ (1a). Cromatografia în strat subţire (TLC) efectuată cu produsul brut a arătat prezenţa unui singur spot identic cu al unei probe etalon (eluent; izopropanol: $CHCl_3$; NH_3 10:2:1; R_f= 0,45). În aceleaşi condiţii de reacţie a fost obţinut şi N^1-benzoil derivatul (1b).

Determinările structurale, respectiv măsurătorile de puritate izotopică, s-au realizat prin spectrometrie de masă.

În tabelul 2 sunt prezentate principalele fragmente ionice (m/z) pentru cei trei compuşi 1, 1a, 1b dublu marcaţi cu $^{15}N_2$ comparativ cu analogii lor nemarcaţi.

Concluzii

S-a elaborat o metodă de sinteză a uracilului dublu marcat cu $^{15}N_2$ cu randamente superioare (53%) faţă de cele cunoscute în literatură.

S-au realizat acilări regioselective la cele două poziţii N^1 şi N^3 din uracil cu obţinerea N^1-acetiluracilului $^{15}N_2$ şi a N^1-benzoiluracilului $^{15}N_2$.

Structura şi puritatea izotopică a compuşilor obţinuţi au fost stabilite folosindu-se spectrometria de masă.

Notă: Lucrarea este rezultatul unei colaborări internaţionale cu Institutul Pasteur din Paris, de unde s-au primit reactivii necesari. Uracilul $^{15}N_2$ şi derivaţii lui sunt folosiţi în sinteze enzimatice de nucleozide, nucleotide şi acizi nucleici marcaţi.

Bibliografie

1. RUTHI, C. şi COLLATI, A., Int. Congr. Chemother. Proc. 5th, **5**, 1967, p. 307; C.A. **70**, 1989, p. 20019m
2. OKADA, T. şi HIROSHIMA, N., J. Med. Sci., **28**, nr. 1, 1979, p. 49
3. ***, Brevet Japonia, nr. 79 135 782, 1979
4. KAMETAMI, T. şi KIGASAWA, K., J. Med. Chem., **23**, nr. 12, 1980, p. 1324
5. HILBERT, H. şi JOHNSON, K., J. Am. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 2001
6. DAVIDSON, I. şi BAUDISCH, N., J. Am. Chem. Soc., **48**, 1926, p. 2382
7. TAKAMOTO, K. şi HORIKOWO, H., Syntesis, **3**, 1971, p. 154
8. YAMAMOTO, Y., Brevet Japonia, nr. 7406910, 1974
9. FOVGCHI, Y. şi YUN HWANG CHEN, Trans. Science Soc. China, **8**, 1934, p. 83
10. FOVGCHI, Y. şi YUN HWANG CHEN, J. Clin. Endocrinol and Metab., **13**, 1953, p. 1201
11. IAWASAKY, T şi HORIKOWO, H., Tetr. Lett., **48**, 1978, p. 1799
12. *** Brevet Japonia, nr. 7882787, 1978

Intrat în redacţie: 18 V 1995

IOAN CĂLINESCU
RADU AVRAM
HORIA IOVU

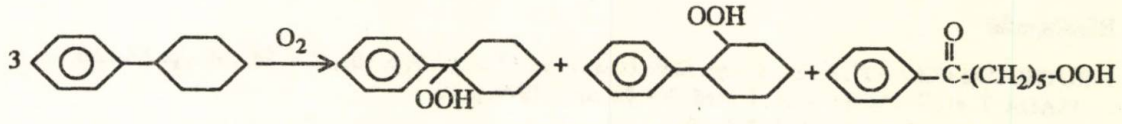
Oxidarea fenilciclohexanului la hidroperoxid în prezența acetilacetonatului de cobalt

C.Z: 66.094.3:547.532

The liquid phase oxidation, with molecular oxygen, of phenylcyclohexane to cyclohexylbenzene hydroperoxide was studied.
The cobalt acetylacetonate ($Co(acac)_2$) catalytic role, as well as the catalyst activation by the solvent used, i.e. N-methyl 2-pirrolidone (NMP), were rendered evident.
The hydroperoxide selectivity dependence function of concentration, both to non-catalytic oxidation, in the presence of AIBN initiator and to the oxidation catalized by $Co(acac)_2$, in NMP solvent, was determined.
The selectivity decrease with the conversion, reaction temperature, catalyst concentration and hydrocarbon concentration growth.

Pe lângă procesele clasice de obținere a fenolului și caprolactamei, relativ recent s-au pus bazele unei noi tehnologii de obținere a caprolactamei și fenolului din benzen. Procesul cuprinde hidrodimerizarea benzenului la fenilciclohexan (FCH) [1-4], oxidarea cu oxigen molecular la hidroperoxid de ciclohexil benzen (HCHBz) [5-23], descompunerea catalitică a acestuia la fenol și ciclohexanonă [24-28] și obținerea caprolactamei din ciclohexanonă.

Selectivitatea oxidării determină selectivitatea procesului în întregime. Oxidarea FCH poate avea loc în intervalul de temperatură 110-135°C, cu un grad înalt de folosire a oxigenului (80-96%) la conversii de 10-25% [13]. Alături de produsul valoros, care este HCHBz (hidroperoxidul terțiar) se formează, de asemenea, hidroperoxidul secundar și un hidroperoxid primar (5-benzoil 1-pentilhidroperoxidul) [8,23].



Astfel, la oxidarea FCH, problema principală este obținerea selectivă a HCHBz pe seama micșorării atât a vitezelor de oxidare paralelă, cât și a vitezei de descompunere a HCHBz format.

Selectivitatea relativă de oxidare a FCH la legătura C_1-H practic nu depinde de gradul de transformare a FCH și de temperatură, în domeniul 120-140°C fiind de 80-88% [13].

Influența temperaturii asupra cineticii de acumulare a HCHBz s-a studiat pe intervalul 90-140°C [10,16,21]. Odată cu mărirea temperaturii de oxidare se atinge o concentrație maximă de HCHBz la un timp mai scurt, dar se micșorează vizibil, ca mărime, datorită faptului că energia de formare a hidroperoxidului este mai mică decât energia sa de descompunere [7].

Fără inițiator și catalizator oxidarea FCH se realizează încet. Pentru accelerarea procesului s-au folosit inițiatori [16-19] și s-au încercat diferiți catalizatori pe bază de metale cu valență constantă [11,12], metale cu valență variabilă [13,15] sau catalizatori complecși: porfinat de Ni și Cu [20] și ftalocianine de Cu [22]. Se constată însă, că, odată cu creșterea activității catalizatorului, scade selectivitatea în HCHBz.

Ing. IOAN CĂLINESCU, prof. dr. ing. RADU AVRAM și ing. HORIA IOVU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Pentru mărirea stabilității hidroperoxidului se pot introduce adaosuri alcaline, ce asigură blocarea produșilor acizi, care fac posibilă descompunerea neselectivă a HCHBz. În acest scop s-au folosit adipat de sodiu [16], $Ca(OH)_2$, CaO, Na_2CO_3, stearat de sodiu [22] sau sarea de sodiu a hidroperoxidului de cumen [18].

S-a cercetat și influența condițiilor hidrodinamice de oxidare și a inhibitorilor selectivi asupra acumulării HCHBz [13].

În această lucrare este prezentată influența catalizatorului acetil acetonat de cobalt ($Co(acac)_2$) asupra oxidării în fază lichidă a FCH în prezența solventului N-metil 2-pirolidonă (NMP).

Partea experimentală

Fenilciclohexanul s-a preparat prin alchilarea benzenului cu ciclohexanol, iar purificarea s-a făcut prin metode obișnuite [29]. Catalizatorul ($Co(acac)_2$), solventul (NMP) și inițiatorul (azoizobutironitril, AIBN) au fost de puritate P.A.

Oxidările s-au efectuat în fază lichidă, într-un reactor de sticlă (vol. reacție 100 ml) prevăzut la partea inferioară cu o placă poroasă de sticlă prin care s-a barbotat oxigen cu un debit de 20 l/h. Temperatura de reacție a fost menținută cu o precizie de ±0,5°C.

Analiza amestecului de reacție s-a efectuat chimic, determinându-se concentrația totală de hidroperoxid [30] și gaz cromatografic pentru determinarea conținutului de hidrocarbură neoxidată.

Rezultate și discuții

S-a efectuat un număr de experiențe în care s-a urmărit influența temperaturii asupra oxidării FCH, fără solvent, fără catalizator, în prezența inițiatorului radicalic AIBN care asigură eliminarea perioadei de inducție. S-a determinat concentrația de hidroperoxid (prezentată în fig. 1.a) și concentrația de hidrocarbură neoxidată.Pe această bază s-au calculat selectivitățile transformării în hidroperoxid (fig. 1b).

$$Sel = \frac{\text{moli hidroxiperoxid format}}{\text{moli hidrocarbură consumată}} \cdot 100$$

Analizând aceste rezultate se observă creșterea vitezei de oxidare odată cu creșterea temperaturii, dar și scăderea concentrației maxime de hidroperoxid și implicit scăderea accentuată a selectivității în hidroperoxid. Astfel, la conversii mai mari de 30%, chiar la temperaturi scăzute (110°C), selectivitatea scade sub 90%.

Pentru a se pune în evidență influența catalizatorului, $Co(acac)_2$, și a solventului, NMP, au fost efectuate oxidări ale FCH, cu și fără catalizator, cu și fără solvent, la diferite concentrații ale hidrocarburii. Din graficele prezentate în figura 2 se observă că, în absența catalizatorului și a inițiatorului, oxidarea are loc cu o perioadă de inducție de 2 h, în prezența inițiatorului ([AIBN]=10^{-2} mol/l) sau a catalizatorului ([$Co(acac)_2$]=10^{-3} mol/l) perioada de inducție dispare.

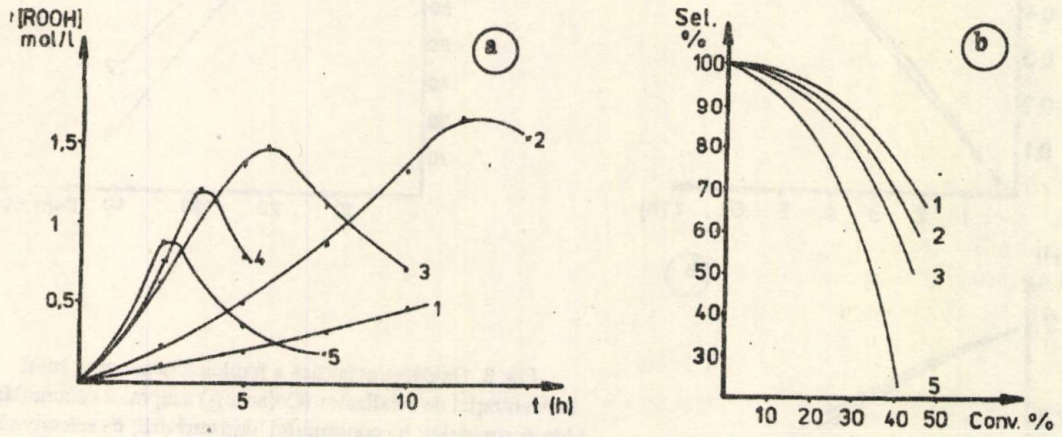


Fig. 1. Oxidarea necatalitică a fenilciclohexanului: *a* - curbele cinetice ale acumulării hidroperoxidului; *b* - selectivitatea în hidroperoxid în funcție de conversie: [AIBN] = 10^{-2} mol/l, [RH] = 5,89 mol/l, temperatura (°C) = 110 (*1*), 120 (*2*), 130 (*3*), 136 (*4*), 140 (*5*)

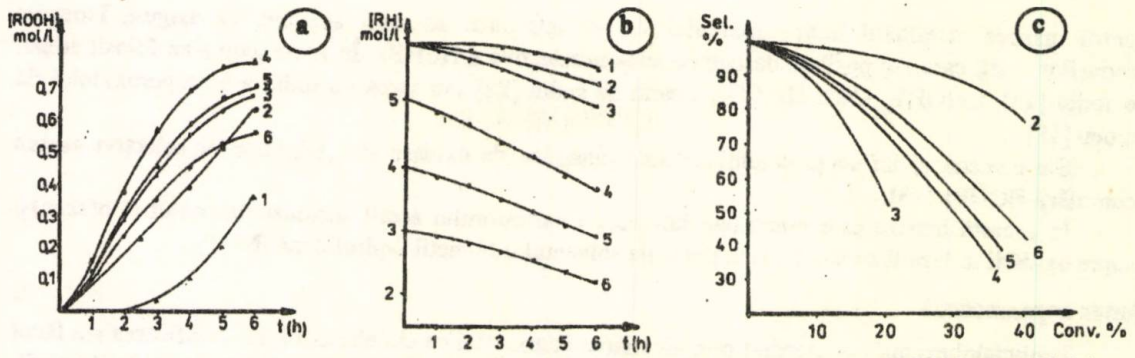


Fig. 2. Oxidarea fenilciclohexanului, rolul catalizatorului şi solventului asupra: *a* - acumulării hidroperoxidului; *b* - consumului hidrocarburii; *c* - selectivităţii în hidroperoxid
temperatura de reacţie 120°C

experiment	solvent	[RH], mol/l	[Co(acac)$_2$], mol/l	[AIBN], mol/l
1	-	5,89	-	-
2	-	5,89	-	0,01
3	-	5,89	0,001	-
4	NMP	5,0	0,001	-
5	NMP	4,0	0,001	-
6	NMP	3,0	0,001	-

Selectivitatea oxidării în hidroperoxid, în prezenţa iniţiatorului, este foarte bună, dar viteza medie de oxidare este mică ($\overline{W}$=0,1 mol/l/h). Catalizatorul, Co(acac)$_2$, determină creşterea vitezei medii de oxidare ($\overline{W}$=0,17 mol/l/h), dar selectivitatea în hidroperoxid scade. Adaosul de solvent, NMP, măreşte activitatea catalizatorului (viteza medie de oxidare $\overline{W}$ este 0,23; 0,18; 0,14 mol/l/h pentru concentraţia iniţială a FCH de 5, 4 şi 3 mol/l, (fig. 2b). Selectivitatea în hidroperoxid creşte odată cu mărirea concentraţiei de solvent din mediul de reacţie (fig. 2c).

Pentru a urmări influenţa catalizatorului s-au efectuat experimentări la diverse concentraţii ale acestuia (în domeniul 10^{-4} - $5\cdot10^{-3}$ mol/l) prezentate în figura 3. Se observă că mărirea concentraţiei de catalizator determină o uşoară creştere a vitezei de oxidare ($\overline{W}$ = 0,127; 0,138; 0,144 mol/l/h la concentraţii ale catalizatorului de 10^{-4}, 10^{-3} şi $5\cdot10^{-3}$ mol/l, (fig. 3b) dar şi o scădere a concentraţiei în hidroperoxid, la conversii de peste 10%.

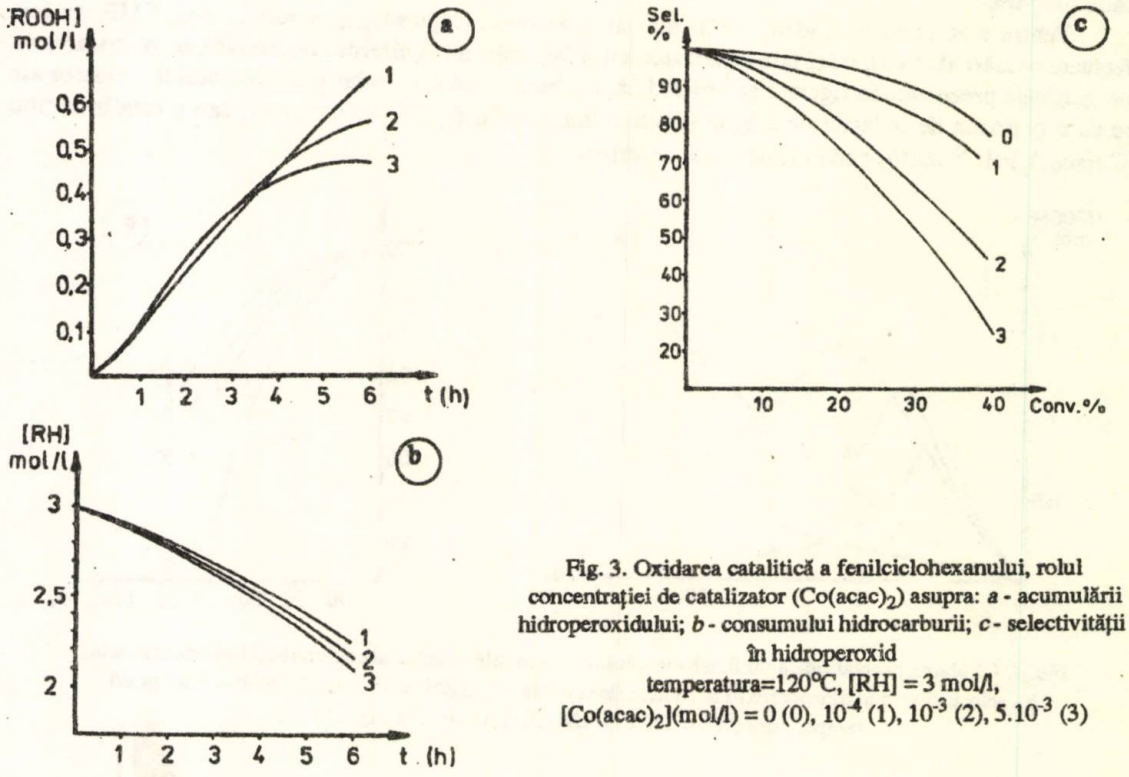


Fig. 3. Oxidarea catalitică a fenilciclohexanului, rolul concentraţiei de catalizator (Co(acac)$_2$) asupra: *a* - acumulării hidroperoxidului; *b* - consumului hidrocarburii; *c* - selectivităţii în hidroperoxid
temperatura=120°C, [RH] = 3 mol/l,
[Co(acac)$_2$](mol/l) = 0 (0), 10^{-4} (1), 10^{-3} (2), 5.10^{-3} (3)

Interpretarea acestor rezultate poate fi făcută presupunând existenta unui complex între catalizator şi molecula donoare de NMP (este semnalat un complex $Ni(acac)_2$. NMP [31,32]). Acest complex poate realiza fie activarea oxigenului molecular şi iniţierea reacţiei, fie ramificarea lanţului de reacţie:

$$Co(acac)_2 \cdot n\ NMP + O_2 \rightleftharpoons O_2Co(acac)_2 \cdot n\ NMP \quad (1)$$

$$2O_2 \cdot Co(acac)_2 . n\ NMP + RH \longrightarrow ROO. + HOO. + 2Co(acac)_2 . n\ NMP \quad (2)$$

$$Co(acac)_2 \cdot n\ NMP + ROOH \rightleftharpoons ROOH \cdot Co(acac)_2 \cdot n\ NMP \quad (3)$$

$$ROOH \cdot Co(acac)_2 \cdot n\ NMP \longrightarrow RO. + HO. + Co(acac)_2 \cdot n\ NMP \quad (4)$$

Concurenţa între reacţiile (1) şi (3) este dependentă de raportul existent între $Co(acac)_2$ şi NMP ceea ce poate explica creşterea selectivităţii în hidroperoxid, odată cu creşterea concentraţiei de solvent (la concentraţii constante ale catalizatorului) sau cu scăderea concentraţiei de catalizator (la concentraţii constante ale solventului).

Concluzii

La oxidarea fenilciclohexanului cu oxigen molecular, în faza lichidă, pentru obţinerea hidroperoxidului de cilohexilbenzen s-au pus în evidenţă următoarele:

- pentru oxidarea necatalitică, în prezenţa iniţiatorului AIBN, influenţa temperaturii de reacţie (110-140°C) asupra acumulării hidroperoxidului şi dependenţa selectivităţii la hidroperoxid în funcţie de conversie;
- pentru oxidarea în prezenţa catalizatorului $Co(acac)_2$, influenţa concentraţiei de catalizator (10^{-4}-$5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) şi a concentraţiei de hidrocarbură (5,89 - 3 mol/l), în solvent NMP, asupra acumulării hidroperoxidului, asupra vitezei medii de oxidare a hidrocarburii şi dependenţa selectivităţii la hidroperoxid în funcţie de conversie.

Bibliografie

1. FARBEROV, M.I., KOSHELI, G.N. şi MAKAROV, M.M., Brevet URSS 443588, 1977
2. KOSHELI, G.N., FARBEROV, M.I., MAKAROV, M.M. şi BYCHKOV, N., Neftehimia **17**, nr. 5, 1977, p. 705
3. ARKELL, A. şi CRONE, J., Brevet SUA, 3957687, 1976, CA: **85**: 37673
4. MAKEE, M., Brevet EP, 338734, 1989
5. VELYUTIN, L.P., POTEKHIN, V.M. şi OBCINNIKOV, V.I., Zh. Obshch. Khim., **49**, nr. 10, 1979, p. 2299
6. VELYUTIN, L.P., POTEKHIN, V.M. şi OBCINNIKOV, V.I., Zh. Obshch. Khim., **49**, nr. 11, 1979, p. 2574
7. VELYUTIN, L.P., POTEKHIN, V.M. şi OBCINNIKOV, V.I., Zh. Obshch. Kim., **49**, nr. 11, 1979, p. 2578
8. VELYUTIN, L.P., POTEKHIN, V.M. şi OBCINNIKOV, V.I., Zh. Obshch. Kim., **16**, nr. 4, 1980, p. 745
9. VELYUTIN, L.P., POTEKHIN, V.M. şi OBCINNIKOV, V.I., Zh. Obshch. Kim., **16**, nr. 5, 1980, p. 984
10. VELYUTIN, L.P. şi POTEKHIN, V.M., Zh. Prikl. Khim., **53**, nr. 6, 1980, p. 1409
11. VELYUTIN, L.P., POTEKHIN, V.M. şi OBCINNIKOV, V.I., Zh. Prikl. Khim., **53**, nr. 3, 1980, p. 604
12. VELYUTIN, L.P., POTEKHIN, V.M. şi OBCINNIKOV, V.I., Zh. Obshch. Kim., **53**, nr. 7, 1980, p. 1676
13. LADIGIN, B.Ia., DISLIS, V.D., KACIOBASILI, V.Ia. şi SHURAEVA, V.I., Naftehimia, **22**, nr. 5, 1982, p. 668
14. LADIGIN, B. Ia., SHURAEVA, V.I., USOHA, E.P. şi KACIOBASILI, V. Ia., Zh. Org. Khim., **19**, nr. 10, 1983, p. 2213
15. LADIGIN, B.Ia. şi FEDEAEVA, N.N., Neftehimia, **22**, nr. 2, 1982, p. 237
16. VODNAR, J., Rev. Roum. Chim., **17**, nr. 3, 1972, p. 581
17. YULIN, Wu, Brevet SUA, 4282382, 1981
18. SANDERSON, J., Brevet SUA, 4487974, 1984
19. SHENG-HONG DAI., CHUNG-YUAN Lin. şi STUBER, F., Brevet SUA, 4282383, 1981
20. COLTRIN, M. şi YULIN Wu, Brevet SUA, 4202992, 1980
21. VELYUTIN, L.P., POTEKHIN, V.M. şi OBCINNIKOV, V.I., Zh. Prikl. Khim., **52**, nr. 11, 1979, p. 2455
22. KIZLINK, J., HRUSOVSKI, M.,CVENGROSOVA, L., SEBIKOVA, V. şi MALIK, L., Ropa a uhlie, **21**, nr. 10, 1979, p. 549, CA. 92:197970v
23. ARKELL, A., SCHLICHT, R.C. şi McCOY, F.C., Brevet SUA, 3821314, 1974
24. TAYLOR, P. şi MOCELLA, M., Brevet SUA, 4551553, 1985
25. *** Brevet SUA, 4482757, 1984, CA. **102**: P78558
26. *** Brevet SUA, 4480141, 1984, CA. **102**: P78554
27. *** Brevet SUA, 4147726, 1979, CA. **91**: P5024z
28. *** Brevet URSS, 1211250, 1986, CA. **105**:P114716c
29. VELYUTIN, L.P., OBCINNIKOV, V.I. şi POTEKHIN, V.M., Zh. Prikl. Khim. **50**, nr. 4, 1977, p. 937
30. *** Organicum, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982, p. 189
31. MOSOLOVA, L.A., MATIENKO, L.J. şi SKIBIDA, I.P., Kinetika i Kataliz, **28**, nr. 2, 1987, p. 484
32. MOSOLOVA, L.A., MATIENKO, L.J. şi SKIBIDA, I.P., Kinetika i Kataliz, **29**, nr. 5, 1988, p. 1078

Intrat în redacţie: 19 I 1993

DAN MANDALOPOL
CONSTANTIN IONESCU

Influenţa hidrocarburilor alchilaromatice la piroliza unei nafte

C.Z.: 66.092

The continuous growth of the olefins production led to heavier liquid feedstock of different compositions, as feedstocks for industrial pyrolysis units. The purpose of the present study is to evaluate the influence of some alkylaromatic hydrocarbons added to a naphta which is pyrolyzed at two different temperatures, from the point of view of products distribution.

Cracarea termică a hidrocarburilor de la etan la motorine constituie sursa cea mai importantă pentru obţinerea olefinelor inferioare şi aromatice, materii prime pentru industria petrochimică. Creşterea continuă a necesităţii de olefine a dus la utilizarea de materii prime grele de diferite compoziţii pentru instalaţiile de piroliză.

Scopul acestei lucrări este de a studia influenţa temperaturii asupra distribuţiei produselor rezultate la piroliza unei nafte prin adăugarea de diverse hidrocarburi alchilaromatice într-un procent fix.

Partea experimentală

Experimentele s-au realizat pe un pilot al cărui cuptor de reacţie este prezentat în figura 1. Instalaţia cuprinde secţiile de alimentare, reacţie şi analize gaze.

Materia primă şi aburul sunt pompate într-un vaporizator şi apoi într-o coloană cu inele Rashing pentru o evaporare lină. Ca mediu inert de standardizare este utilizat azotul ce se injectează la intrarea materiei prime în vaporizator.

Serpentina de reacţie din figura 1 are o lungime de 4 m în secţia de convecţie şi 17,6 m în secţia de radiaţie.

Diametrul interior al ţevii este de 10 mm. Sunt 19 termocupluri în secţia de radiaţie şi trei termocupluri în secţia de convecţie. Cuptorul are şapte celule care pot fi separat încălzite cu arzătoare ce utilizează gaz metan drept combustibil. Presiunea în serpentină este indicată pe fiecare celulă separat. Efluentul din reactor este răcit într-un schimbător de căldură. Analizele în flux sunt realizate cu cromatografe de gaz. Componentele uşoare, incluzând hidrogenul, metanul, oxigenul, oxidul de carbon, hidrocarburile uşoare până la C_4 şi azotul intern standard, sunt analizate de un cromatograf computerizat Carle 500 cu trei detectoare (două detectoare de conductivitate termică T_{CD} şi unul cu ionizare în flacără FID), în timp ce componentele de la C_{5+} sunt analizate pe un cromatograf Packard 724 cu un FID. Se separă C_1 de C_2 la temperaturi coborâte (-30÷-40°C) şi, de asemenea, C_{5+} la temperaturi mai ridicate.

Identificarea proceselor pentru C_4- se realizează comparând cromatogramele cu amestecuri de calibrare, iar produşii C_{5+} se identifică prin timpii de retenţie.

Debitele de materii prime se măsoară, cântărindu-se în permanenţă rezervoarele unde acestea se găsesc.

S-a utilizat ca materie primă o naftă având PIONA 33,41/43,49/0/19,24/3,29%. Compoziţia aromatelor: benzen 2,65%; toluen 0,49%; *o*-xilen 0,15%. S-a căutat ca materia primă să aibă un conţinut în aromate cât mai coborât pentru a se pune în evidenţă influenţa aromatelor adăugate.

Dr.ing. DAN MANDALOPOL, Universitatea "Ovidius", Constanţa;
prof.dr.ing. CONSTANTIN IONESCU, Universitatea Petrol şi Gaze, Ploieşti

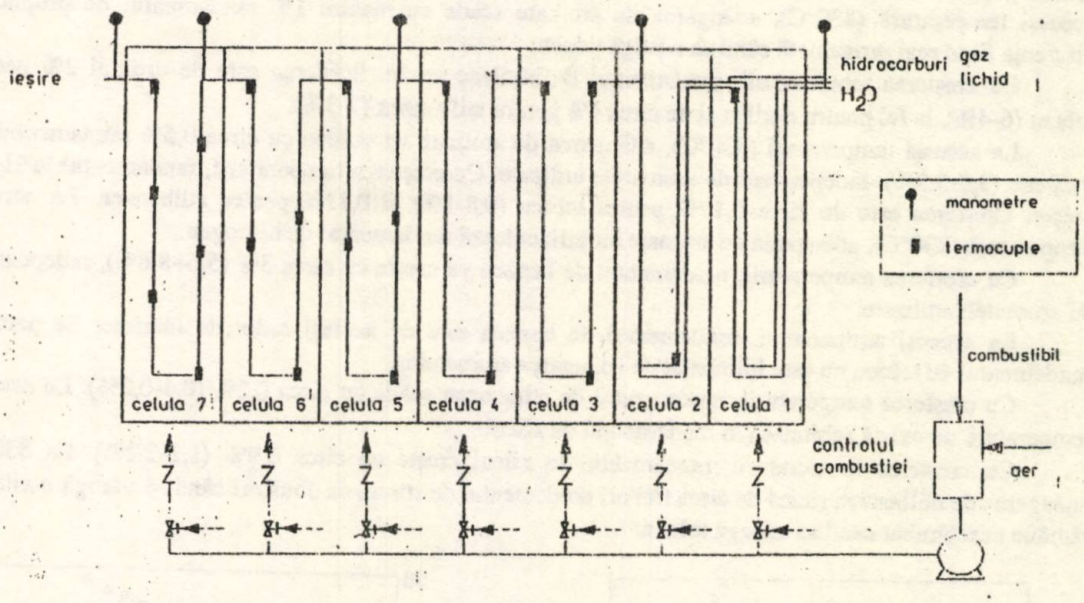


Fig. 1. Reactor de piroliză

Experimentele s-au desfăşurat în următoarele condiţii:

1. Nafta fără adăugare de aromate;
2. Nafta cu 6% mol (toluen, etilbenzen, *o*-xilen introduse separat);
3. Raţia de diluţie: 0,5 kg H_2O/kg.m^2;
4. Temperatura la ieşirea din reactor: 800, 830°C;
5. Profilul temperaturilor:
   a) 800°C ca referinţă: 560, 630, 740, 780, 800;
   b) 830°C ca referinţă: 590, 660, 770, 810, 830.
6. Presiunea (bar): $P_{intrare}$= 2,4; $P_{ieşire}$ = 1,86;
7. Debitul de materie primă (kg m^2): 3,5;
8. Durata experienţelor (h): 6.

Rezultate experimentale

Profilurile de temperatură ale efluentului la 800 şi 830°C sunt prezentate în figura 2.

Randamentul în metan faţă de temperatura efluentului la ieşirea din reactor este prezentată în figura 3. Randamentele în etilenă, propilenă, butenă, hidrogen, benzen, toluen, etilbenzen, xileni, stiren faţă de randamentul în metan sunt prezentate în figurile 4÷12.

S-au luat în considerare numai experimentele ce au avut un bilanţ de materiale de peste 95%.

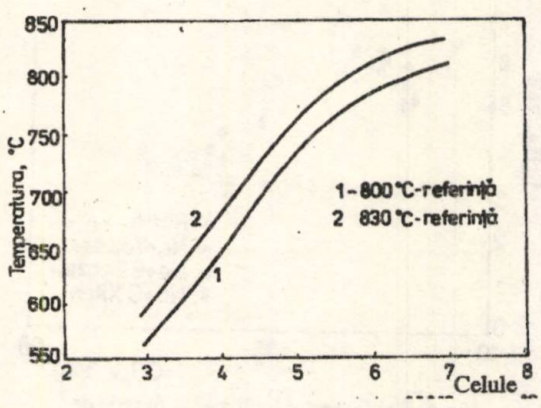


Fig. 2. Profilurile de temperatură la 800 şi 830°C

Interpretarea rezultatelor experimentale

S-au luat valorile medii pentru randamente. Randamentul în metan este o măsură a conversiei materiei prime. Se poate observa că la aceeaşi temperatură conversiile scad când se adaugă aromate. Odată cu creşterea temperaturii, conversiile cresc cu acelaşi ordin de mărime, independent de adăugarea aromatelor. Cu creşterea temperaturii, randamentul de etilenă creşte. Creşterea este de acelaşi ordin de mărime (23-27%). La aceeaşi temperatură (830°C), adăugarea de aromate diminuează randamentul în etilenă (28-27%). Nu există diferenţe din punctul de vedere al aromatelor adăugate. Cu creşterea temperaturii, randamentul în propilenă scade. Scăderea este de la 17 la 13,5% când

se adaugă toluen, de la 17 la 14% când se adaugă etilbenzen şi de la 16 la 15% când se adaugă *o*-xilen. La aceeaşi temperatură (830°C), adăugarea de aromate scade cu maxim 1% randamentul de propilenă, diferenţa fiind mai pronunţată când se adaugă toluen.

Cu creşterea temperaturii, randamentul de butilene scade. Scăderea este de ordinul 2% pentru toluen (6-4%), la fel pentru *o*-xilen şi de circa 4% pentru etilbenzen (7-3%).

La aceeaşi temperatură (830°C), adăugarea de aromate va scădea cu circa 0,5% randamentul de butilene (3,8-3,3%), independent de aromatele utilizate. Cu creşterea temperaturii, randamentul în H_2 va creşte. Creşterea este de circa 0,17% pentru toluen (0,8-1%) şi 0,11% pentru etilbenzen. La aceeaşi temperatură (830°C), adăugarea de aromate nu influenţează randamentul de hidrogen.

Cu creşterea temperaturii, randamentul de benzen va creşte cu circa 3% (5,6÷8,6%), independent de aromatele utilizate.

La aceeaşi temperatură, randamentul de benzen este de acelaşi ordin de mărime. Se pare că randamentul de toluen nu este influenţat de adăugarea aromatelor.

Cu creşterea temperaturii, randamentul de etilbenzen scade cu circa 0,2% (0,4-0,2%). La aceeaşi temperatură nu există schimbări în randamentul de xileni.

Cu creşterea temperaturii, randamentul în xileni creşte cu circa 0,9% (1,1-2,2%). La 830°C, adăugarea de etilbenzen ridică de circa trei ori randamentul de stiren, de două ori când se adaugă *o*-xilen şi rămâne neschimbat când se adaugă toluen.

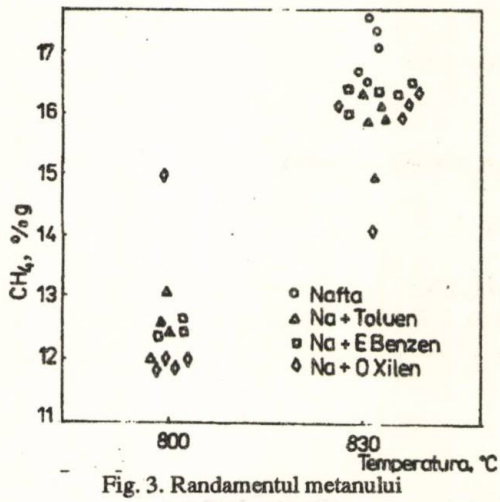


Fig. 3. Randamentul metanului în funcţie de COT

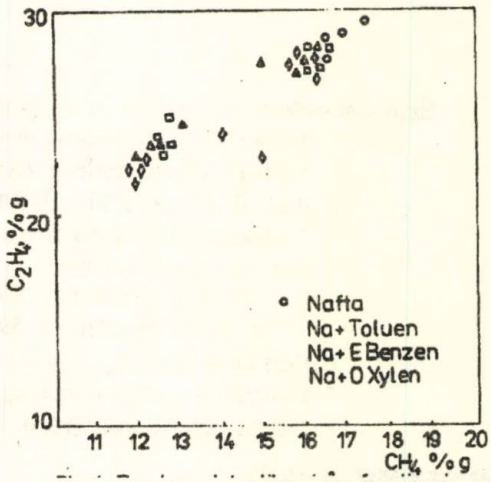


Fig. 4. Randamentul etilenei în funcţie de randamentul metanului

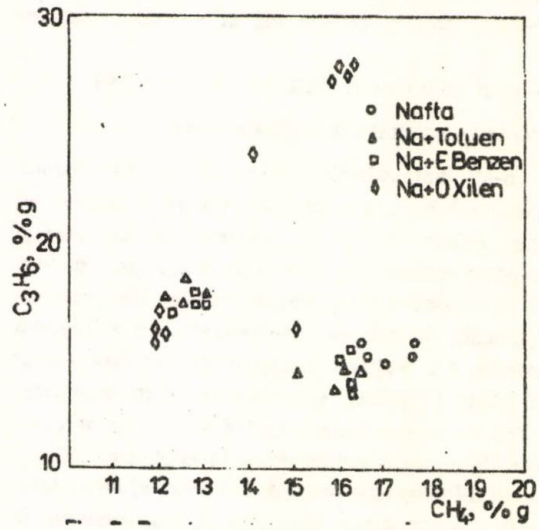


Fig. 5. Randamentul propilenei în funcţie de randamentul metanului

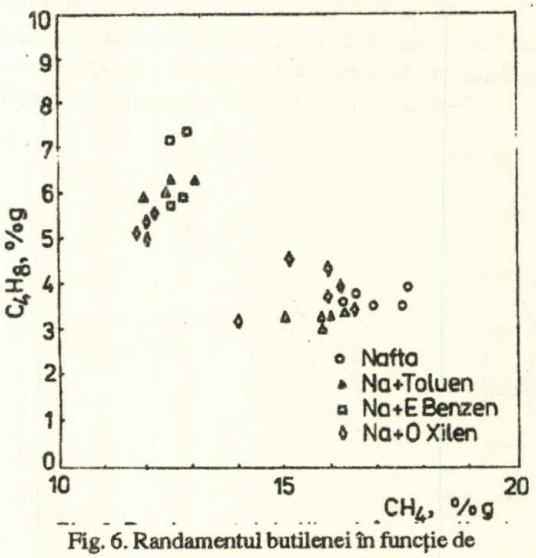


Fig. 6. Randamentul butilenei în funcţie de randamentul metanului

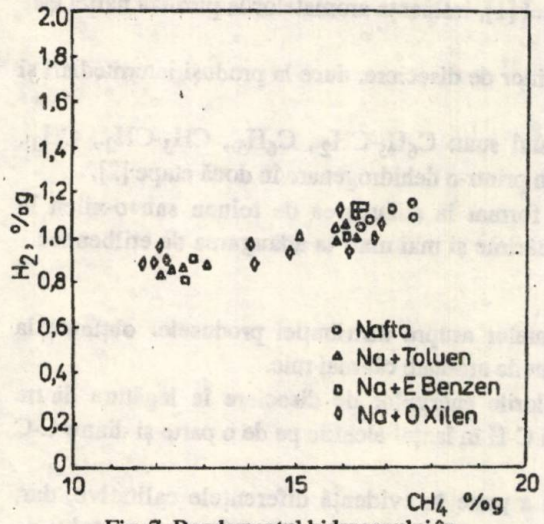


Fig. 7. Randamentul hidrogenului în funcţie de randamentul metanului

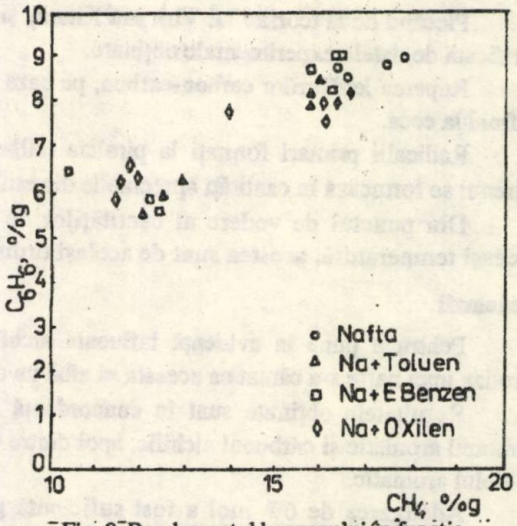


Fig. 8. Randamentul benzenului în funcţie de randamentul metanului

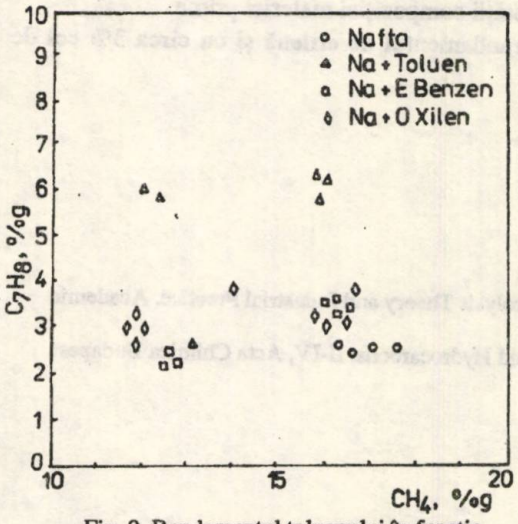


Fig. 9. Randamentul toluenului în funcţie de randamentul metanului

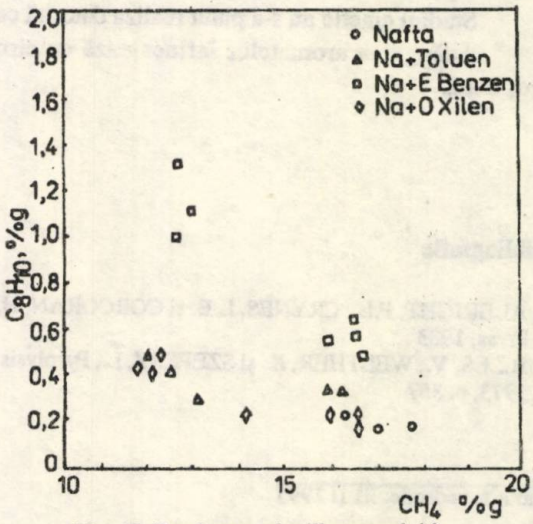


Fig. 10. Randamentul etilbenzenului în funcţie de randamentul metanului

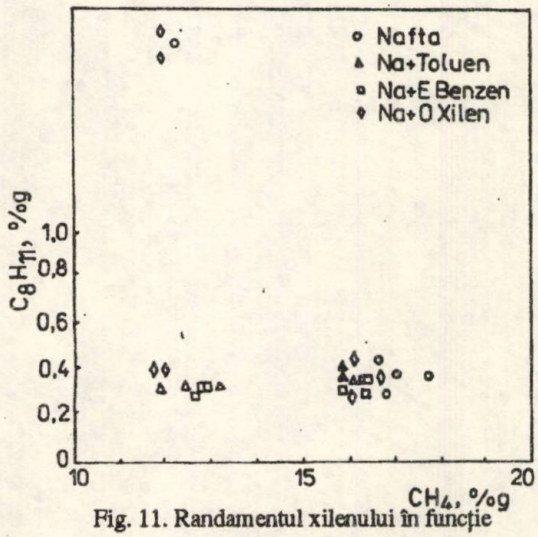


Fig. 11. Randamentul xilenului în funcţie de randamentul metanului

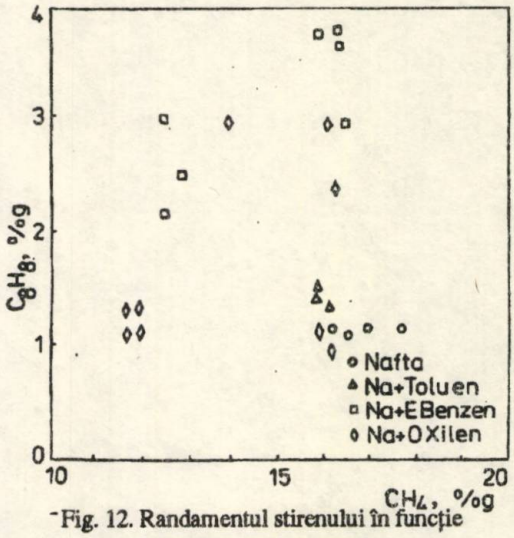


Fig. 12. Randamentul stirenului în funcţie de randamentul metanului

Plecând de la teoriile lui Virk sau Kinney şi del Bel [1], influenţa aromatelor la piroliza naftei este verificată de datele experimentale obţinute.

Ruperea legăturilor carbon-carbon, pe baza energiilor de disociere, duce la produşi intermediari şi în final la cocs.

Radicalii primari formaţi la piroliza etilbenzenului sunt: C_6H_5-CH_2., C_6H_5., CH_3-CH_2., CH_3.. Stirenul se formează în cantităţi apreciabile din etilbenzen printr-o dehidrogenare în două etape [2].

Din punctul de vedere al cantităţilor de cocs format la adăugarea de toluen sau *o*-xilen la aceeaşi temperatură, acestea sunt de acelaşi ordin de mărime şi mai mari la adăugarea de etilbenzen.

Concluzii

Pentru a pune în evidenţă influenţa alchilaromatelor asupra distribuţiei produselor obţinute la piroliza unei nafte s-a căutat ca aceasta să aibă un conţinut de aromate cât mai mic.

Rezultatele obţinute sunt în concordanţă cu valorile energiilor de disociere în legătura dintre carbonul aromatic şi carbonul alchilic, apoi dintre C-C şi C-H în lanţul alchilic pe de o parte şi dintre C-C în ciclul aromatic.

Adăugarea de 6% mol a fost suficientă pentru a pune în evidenţă diferenţele calitative, dar, pentru un studiu cantitativ indispensabil activităţii industriale, este necesară mărirea procentului de aromate până la 10%, cu dezavantajul dublării cantităţii de cocs depus.

Studiul cinetic nu s-a putut realiza datorită complexităţii compoziţiei materiei prime.

Adăugarea aromatelor influenţează cu circa 1% randamentul de etilenă şi cu circa 3% cel de propilenă.

Bibliografie

1. ALBRIGHT, F.L., CRYNES, L.B. şi CORCORAN, H.W., Pyrolysis Theory and Industrial Practice. Academic Press, 1983
2. ILLES, V., WELTHER, K. şi SZEPESY, L., Pyrolysis of Liquid Hydrocarbons, II-IV, Acta Chimica Budapest, 1973, p. 357

Intrat în redacţie: 21 II 1995

CAMELIA GEORGETA CĂLIN

Reacţia de condensare a amoniacului, hidrazinei şi acetatului de amoniu cu difenilalcandionele

C.Z.: 66.095.3

The paper presents the 1,5 and 1,6-bis-phenylalkanediones condensation reactions with ammonia, hydrazine and ammonium acetate, according to the data in the specialized literature.

The condensation reaction of 1,6-bis-(2,5-dimethylphenyl)-hexane-1,6-dione with hydrazine as well as that of 1,5-bis-(2,5-dimethylphenyl)-pentane-1,5-dione with ammonium acetate was experimentally studied.

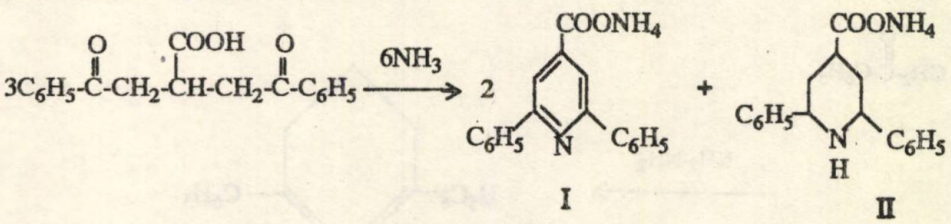
The structure 3,8-diazo-1,2-cyclooctadiene-2,8, obtained by condensation with hydrazine, as well as the pyridinic derivative resulted from the 1,5-bis-(2,5-dimethylphenyl)-pentane-1,5-dione reaction with ammonium acetate, was confirmed by elementary analysis and IR and RMN spectroscopy.

Lucrarea cuprinde rezultatele prezentate în literatură referitoare la reacţiile de condensare ale amoniacului, hidrazinei şi acetatului de amoniu cu dicetonele, cât şi o contribuţie la lărgirea gamei de produse intermediare pentru industria farmaceutică.

După metoda Hantzsch prin tratare cu amoniac a unui amestec format din 2 moli ester acetilacetic şi 1 mol aldehidă, se obţin compuşi dihidropiridinici. Reacţia are loc prin intermediul dicetonelor [1].

Această ipoteză s-a confirmat prin lucrările multor cercetători [2, 3, 4] referitoare la obţinerea bazelor piridinice prin acţiunea amoniacului asupra 1,5 dicetonelor.

Unele 1,5-dicetone prin tratare cu amoniac formează un amestec de derivaţi piridinici (I) şi piperidinici (II) conform reacţiei:

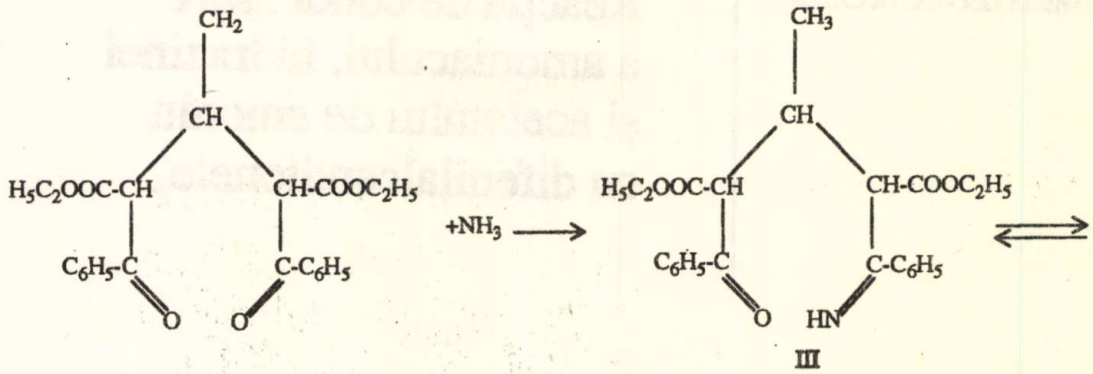


I II

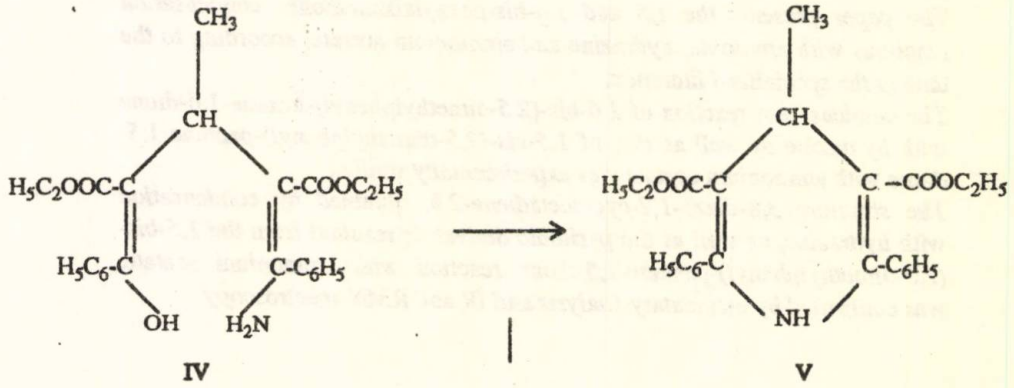
Bayer [5] explică transformarea 1,5-dicetonelor în compuşi hidropiridinici printr-un intermediar monocetiminic (III), care se tautomerizează în hidroxiamină (IV). Aceasta se ciclizează obţinându-se compusul (V) [1].

În ceea ce priveşte hidrazina, prin caracterul său bibazic, prezintă capacitatea de a reacţiona cu derivaţii bifuncţionali, fiind un bun agent de condensare cu dicetonele. Rosengarten [5] a folosit această proprietate şi a preparat astfel dimetil-2,5-pirazolul plecând de la acetilacetonă.

Dr. chim. CAMELIA GEORGETA CĂLIN, Academia de Studii Economice, Facultatea de Management



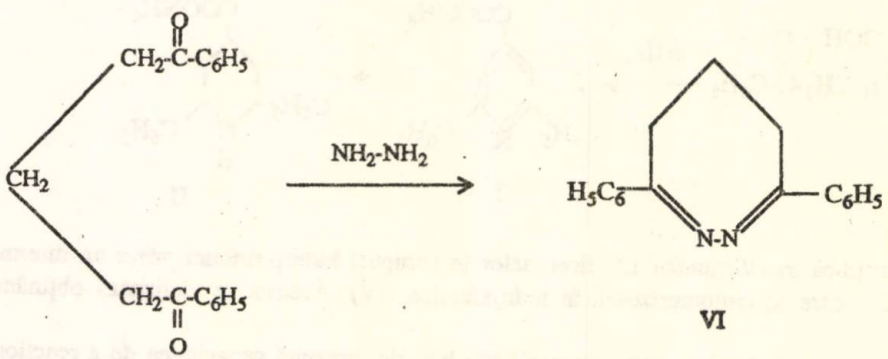
III



IV V

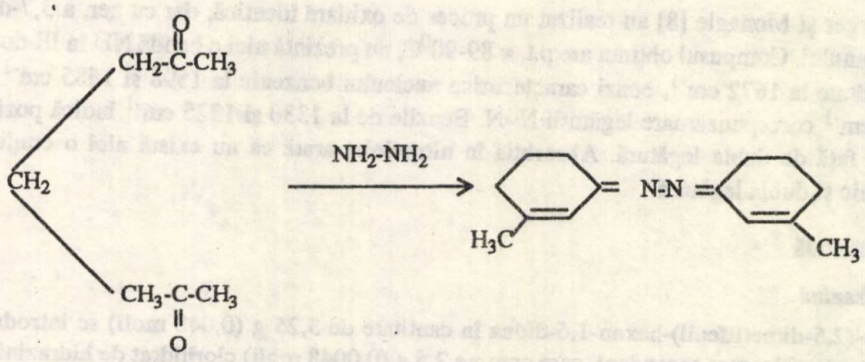
Condensarea hidrazinei cu γ-dicetonele a permis obținerea derivaților dihidropiridazinici [1]. În cazul 1,5-dicetonelor [6] au fost obținute rezultate diferite dacă radicalul R din $R\text{-}CO(CH_2)_3\text{-}COR$ este alifatic sau aromatic.

Astfel, condensarea hidrazinei cu difenil-1,5-pentandienă-1,5 a dus la difenil-3,7-diaza-1,2-ciclohepta-2,7-dienă (VI).

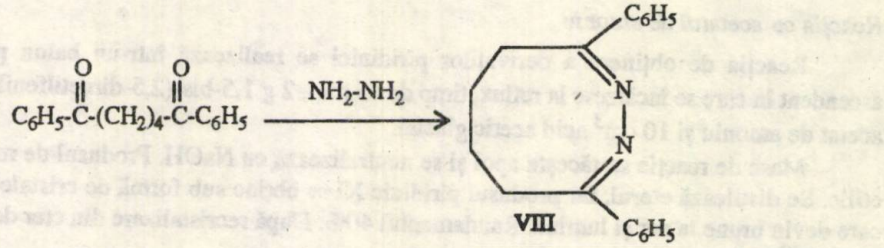


VI

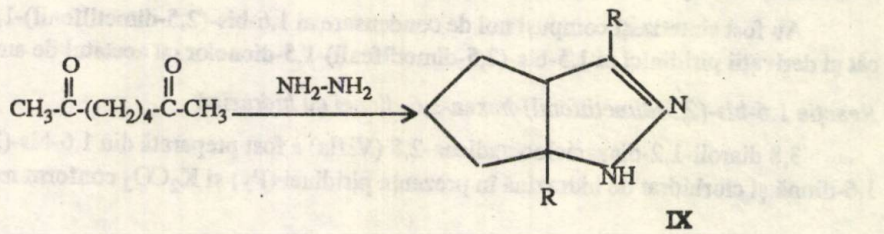
Heptandiona-2,5 nu formează însă 3,7-dimetil-1,2-diaza-ciclohepta-2,7-dienă, ci se obține azina: 3-metil-ciclohexen-2-enă-1 (VII) [7].



Condensarea hidrazinei cu 1,6-dicetonele este relativ recentă şi toate cazurile descrise în literatură [8-13] se referă la 1,6-difenil-hexandione. Anomalia observată în cazul 1,5-dicetonelor se regăseşte şi aici, iar compusul diazaciclooctadienic (VIII) nu se obţine decât în cazul când radicalul "R" al dicetonei R-CO-$(CH_2)_4$-COR este un radical aril:



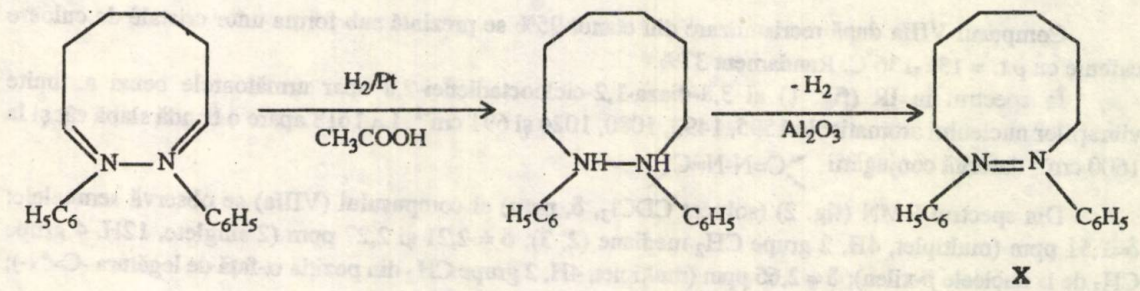
Dacă R este un radical alifatic se formează cantitativ diazobiciclo-[3,3,0] octanul (IX).



Constantele fizice ale compusului (VIII) sunt identice cu cele stabilite de Overberger, care a preparat acest compus în condiţii diferite. Compusul nu conţine nici o funcţiune bazică, spectrele în IR nu prezintă nici o bandă care poate fi atribuită funcţiei amino, însă există benzile caracteristice nucleelor benzenice şi sistemului conjugat: -C=N-N=C-.

Absorbţia în ultraviolet prezintă două benzi la 212 m μ şi la 270 m μ.

Prin hidrogenarea compusului VIII se formează 3,8-difenil-1,2-diazaciclooctanul care se oxidează la 3,8-difenil-1,2-diazaciclooctenă-1 (X).



Overberger şi Monagle [8] au realizat un proces de oxidare identică, dar cu aer, a 3,7-difenil-1,2-diazacicloheptanului. Compusul obţinut are p.t. = 89-90^{0}C, nu prezintă nici o bandă NH în IR doar o bandă de mică intensitate la 1672 cm^{-1}, benzi caracteristice nucleului benzenic la 1598 şi 1585 cm^{-1} şi benzile 1560 şi 1048 cm^{-1} corespunzătoare legăturii N=N. Benzile de la 1330 şi 1225 cm^{-1} indică poziţia "cis" a substituenţilor faţă de dubla legătură. Absorbţia în ultraviolet arată că nu există nici o conjugare între nucleul benzenic şi dubla legătură.

Partea experimentală

Reacţia cu hidrazină

1,6-Bis-(2,5-dimetilfenil)-hexan-1,6-diona în cantitate de 3,25 g (0,040 moli) se introduce într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, care conţine 2,5 g (0,0048 moli) clorhidrat de hidrazină şi 15 cm^3 piridină. În amestecul de reacţie timp de 2 h la reflux se adaugă în porţiuni 2 g (0,36 moli) K_2CO_3.

Refluxul este menţinut în continuare timp de o oră după care amestecul de reacţie este răcit, filtrat rapid şi după distilarea piridinei din reziduul obţinut cristalizează compusul VIIIa cu randament 37%. Produsul de reacţie este recristalizat din piridină şi spălat cu eter etilic şi are p.t. = 136^{0}C.

Reacţia cu acetatul de amoniu

Reacţia de obţinere a derivaţilor piridinici se realizează într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent în care se încălzesc la reflux, timp de 45 min, 2 g 1,5-bis-(2,5-dimetilfenil)-pentan-1,5-dionă, 3 g acetat de amoniu şi 10 cm^3 acid acetic glacial.

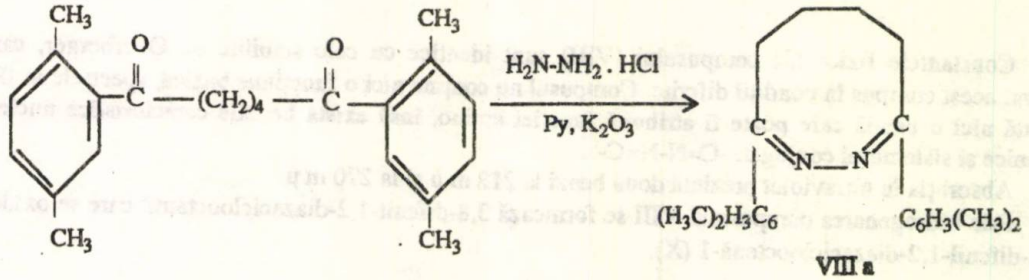
Masa de reacţie se răceşte apoi şi se neutralizează cu NaOH. Produsul de reacţie se extrage cu eter etilic. Se distilează eterul, iar produsul piridinic XI se obţine sub formă de cristale de culoare slab gălbui, care devin brune la aer şi lumină. Randamentul 40%. După recristalizare din eter de petrol produsul XI are p.t. = 87^{0}C [14,15].

Rezultate şi discuţii

Au fost sintetizaţi compuşi noi de condensare ai 1,6-bis-(2,5-dimetilfenil)-1,6-dionelor cu hidrazină cât şi derivaţii piridinici ai 1,5-bis-(2,5-dimetilfenil)-1,5-dionelor cu acetatul de amoniu.

Reacţia 1,6-bis-(2,5-dimetilfenil)-hexan-1,6-dionei cu hidrazină

3,8 diaroil-1,2-diazaciclooctadiena-2,8 (VIIIa) a fost preparată din 1,6-bis-(2,5-dimetilfenil)-hexan-1,6-dionă şi clorhidrat de hidrazină în prezenţa piridinei (Py) şi K_2CO_3 conform reacţiei:



VIII a

Compusul VIIIa după recristalizare din etanol 95% se prezintă sub forma unor cristale de culoare cafenie cu p.t. = 135-136°C. Randament 37%.

În spectrul în IR (fig. 1) al 3,8-diaza-1,2-ciclooctadienei-2,8 apar următoarele benzi atribuite vibraţiilor nucleului aromatic: la 1595, 1493, 1080, 1024 şi 691 cm^{-1}. La 1618 apare o bandă slabă cât şi la 1600 cm^{-1} datorită conjugării >C=N-N=C<

Din spectrul RMN (fig. 2) (solvent $CDCl_3$, δ, ppm) al compusului (VIIIa) se observă semnalele: δ=1,51 ppm (multiplet, 4H, 2 grupe CH_2 mediane (2, 3); δ = 2,21 şi 2,27 ppm (2 singlete, 12H, 4 grupe CH_3 de la nucleele *p*-xilen); δ = 2,66 ppm (multiplet, 4H, 2 grupe CH_2 din poziţia α-faţă de legătura -C=N-); δ=6,66 - 7,15 ppm (multiplet, 6H aromatici de la nucleele *p*-xilen).

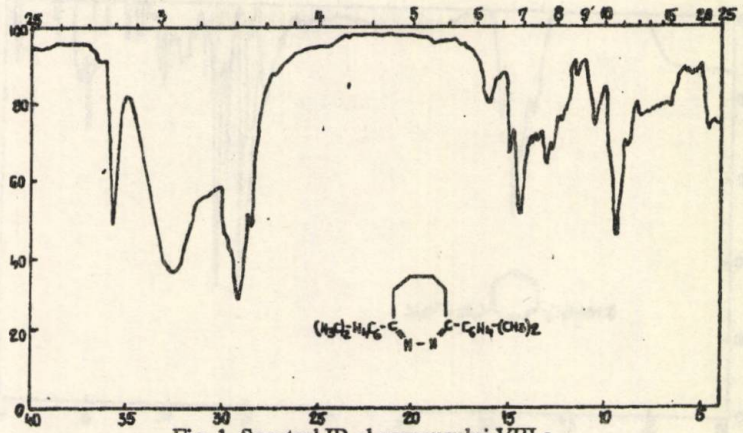


Fig. 1. Spectrul IR al compusului VIII a

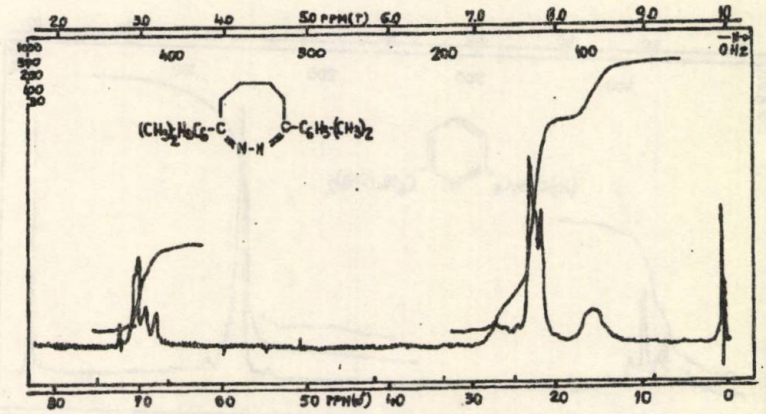
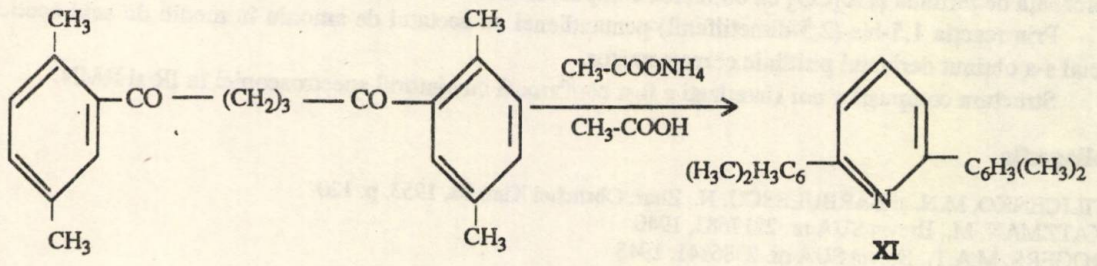


Fig. 2. Spectrul RMN al compusului VIII a

Reacţia 1,5-bis-(2,5-dimetilfenil)-pentan-1,5-dionei cu acetatul de amoniu

1,6-bis-(2,5-dimetilfenil)-pentan-1,5-diona în prezenţa acetatului de amoniu în mediu de acid acetic glacial duce la derivaţi piridinici (XI):



XI

Derivatul piridinic (XI) după recristalizare din eter de petrol se prezintă sub forma unor cristale de culoare slab gălbui, care în timp devin brune, p.t. = 87^{0}C. Randamentul 36%.

În figura 3 este prezentat spectrul în IR al compusului piridinic (XI) în care apar vibraţiile caracteristice ν_{C-H} pentru nucleele aromatice trisubstituite la 810 şi 862 cm^{-1} şi vibraţiile nucleului aromatic $\nu_{C=C}$ la 1446, 1503, 1565 şi 1584 cm^{-1}. La 2800-3100 cm^{-1} apar vibraţiile corespunzătoare lanţului hidrocarbonat, la 1371 şi 1446 cm^{-1} vibraţiile ν_{CH_3}, iar la 1300-1460 cm^{-1} vibraţiile ν_{C-C} din nucleul piridinic.

În spectrul RMN (fig. 4) al compusului XI înregistrat în soluţie de tetraclorură de carbon la $\delta = 2{,}30$ ppm apar semnalele grupelor metil ale *p*-xilenului lateral, iar la δ=6,65-7,31 ppm semnalele protonilor aromatici cât şi ai celor piridinici, care confirmă structura acestuia.

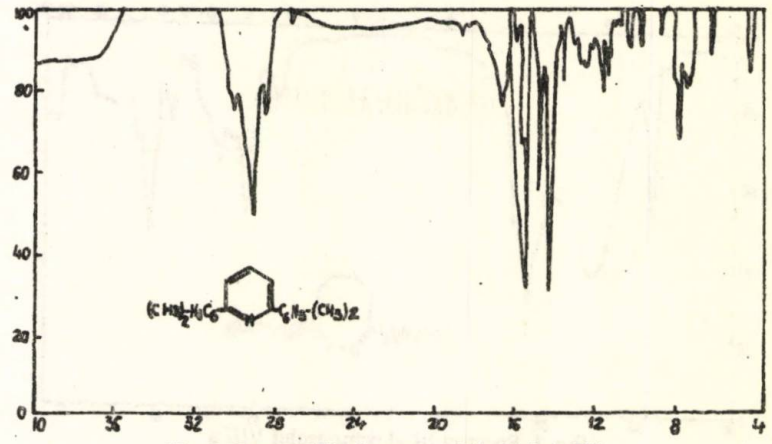


Fig. 3. Spectrul IR al compusului piridinic XI

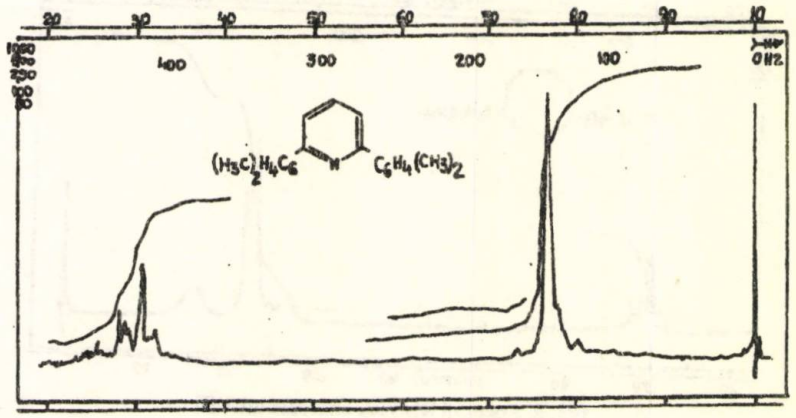


Fig. 4. Spectrul RMN al compusului piridinic XI

Concluzii

A fost sintetizat compusul de condensare a 1,6-bis-(2,5-dimetilfenil)-hexan-1,6-dionei cu hidrazina în prezență de piridină și K_2CO_3 cu obținerea compusului nou 3,8-diaza-1,2-ciclooctadiena-2,8.

Prin reacția 1,5-bis-(2,5-dimetilfenil)-pentandienei cu acetatul de amoniu în mediu de acid acetic glacial s-a obținut derivatul piridinic corespunzător.

Structura compușilor noi sintetizați a fost confirmată cu ajutorul spectroscopiei în IR și RMN.

Bibliografie

1. TILICENKO, M.N. și BĂRBULESCU, N., Zhur. Obshchei Kim, **28**, 1953, p. 120
2. KATZMAN, M., Brevet SUA nr. 2217683, 1940
3. ROGERS, M.A.T., Brevet SUA nr. 2386141, 1945
4. ENGELBRECHT, H.S., Brevet SUA nr. 2445319, 1948
5. ROSENGARTEN, Liebings Ann. Chem., **64**, 1944, p. 112
6. KOSSANYI, J., These, Paris, 1965
7. MORIZUR, I.P. și KOSSANYI, I., Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, p. 1422
8. OVERBERGER, C.G. și MONAGLE, J.J. - J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 2317
9. VAN, J.M., ZANDEN și DEVRIES, G., Rec. Trav. Chim., **75**, 1958, p. 1159
10. OVERBERGER, C.G. și LAMBARDINO, J.G., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 217
11. OVERBERGER, C.G.,ALSELME, J.P. și HALL, J.R., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 2752
12. OVERBERGER, C.G., Chemistry in Medicine, The Legacy and the Responsability, Washington, 1977
13. SELIANOV, S.I., GOLODOVA, K.G. și ERSHOV, B.A., Zh. Org. Khim., **22** nr. 10, 1986, p. 2073
14. CĂLIN, G.C., Teză doctorat, 1982
15. CĂLIN, G.C., BĂRBULESCU, E., BĂLCIU, L.M. și STOICA, G., - Rev. Chim. (București), **44**, nr. 6, 1993, p. 525

Intrat în redacție : 14.II.1992

RODICA VÎLCU,
VIORICA MELTZER

Caracterizarea termodinamică a unor cristale lichide

1. Derivaţi halogenaţi ai benzoatului de sitosteril

C.Z.: 541.11/.124

The sitosterile benzoate halogenated derivatives were studied by seanning dynamic calorimetry and thermomicroscopy in order to establish the transitions and some polymorphism diagrams.

În această lucrare s-a iniţiat un studiu termodinamic al unor substanţe cu proprietăţi de cristale lichide termotrope din clasele: sitosteroli, stigmasteroli şi colesteroli. În continuare se prezintă rezultatele obţinute pentru trei substanţe derivate de la sterol: *p*-fluorbenzoatul de sitosteril, *p*-clorbenzoatul de sitosteril şi *p*-brombenzoatul de sitosteril.

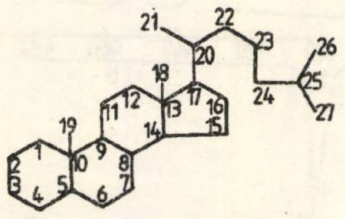
Majoritatea cristalelor lichide termotrope sunt formate din anumite molecule organice, cu unele particularităţi fizico-chimice comune. Fără a se putea anticipa caracterul de cristal lichid al unei substanţe, există totuşi indicii orientative ale unor caracteristici specifice, deduse din constatările acumulate pe baza unor cercetări minuţioase. Din acest punct de vedere şi-au dovedit utilitatea proprietăţi ca: forma alungită a moleculelor şi a agregatelor moleculare; structura lor rigidă, cu molecule cu duble legături şi triple legături prin care se evidenţiază axa lungă a moleculei; existenţa dipolilor electrici permanenţi puternici; prezenţa unor grupări dipolare slabe situate la extremităţile moleculelor ş.a.

Descreşterea gradului de ordonare al moleculelor sub influenţa temperaturii implică trecerea mezofazelor de la forma nematică (cu structura nestratificată) la smectică (S) cu structura stratificată de formă plană şi colesterică (*Ch*) cu structură stratificată de formă elicoidală [1,2].

Stuctura elementară a compuşilor studiaţi

Cristalele lichide, care fac obiectul acestui studiu, s-au caracterizat prin calorimetrie dinamică de baleiaj şi termomicroscopie Böetius. În tabelul 1 s-au precizat structurile corpurilor analizate.

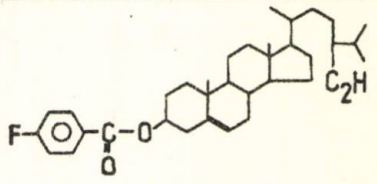
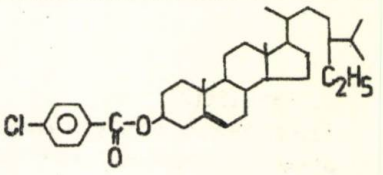
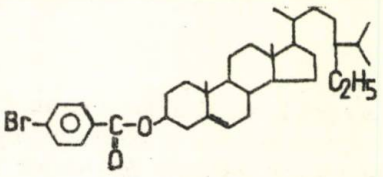
Sterolii sunt alcooli cristalizaţi care se găsesc atât liberi, cât şi esterificaţi cu acizi alifatici superiori şi în lipidele tuturor animalelor şi plantelor şi se izolează din porţiunea nesaponificabilă a acestora [3]. Izolarea în stare pură a sterolilor, în special a celor de origine vegetală, nu este totdeauna uşoară din cauza tendinţei de a forma compuşi moleculari de adiţie şi soluţii solide cu alţi steroli. Sterolii au scheletul de carbon tetraciclic al 1,2-ciclopentanoperhidrofenantrenului, poziţiile substituenţilor fiind notate conform structurii alăturate:



Prof.dr.doc.ing. RODICA VÎLCU şi chim. VIORICA MELTZER, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Tabelul 1

STRUCTURA CHIMICĂ A UNOR COMPUȘI DERIVAȚI DE LA STEROL

Nr. crt.	Denumirea	Formula moleculară	Masa moleculară	Structura chimică
1	*p*-fluorbenzoat de sitosteril	$C_{36}H_{53}O_2F$	536,86	
2	*p*-clorbenzoat de sitosteril	$C_{36}H_{53}O_2Cl$	553,29	
3	*p*-brombenzoat de sitosteril	$C_{36}H_{53}O_2Br$	597,75	

Toți sterolii prezintă o grupă de alcool secundar la C_3 și o dublă legătură Δ_5. Se notează cu β substituenții centrelor de asimetrie moleculară situați deasupra planului general al nucleului. De asemenea, prin convenție, se admite că grupa C_{19} legată de C_{10} este situată deasupra planului inelului și are deci configurația β. S-a dovedit experimental că grupa metil C_{18} legată de C_{13} este situată de aceeași parte a planului moleculei ca C_{19} și are prin urmare tot configurație β. Tot experimental s-a dovedit că grupa -OH de la C_3 și catena laterală legată de C_{17} sunt orientate β. Structurile chimice ale celor trei derivați de la sterol sunt prezentate în tabelul 1. Substanțele luate în studiu sunt solide la temperatura ambiantă, sub formă de cristale albe, strălucitoare de diferite forme și dimensiuni.

Partea experimentală

a. Studiul prin calorimetrie dinamică de baleiaj (DSC) s-a făcut cu un aparat Perkin-Elmer tip DSC-2, prin trasarea curbelor flux caloric-temperatură, (dH/dt = f(T)), pentru încălzire și răcire, în aceleași condiții de lucru [4].

Curbele DSC pentru cele trei substanțe sunt prezentate în figurile 1-3.

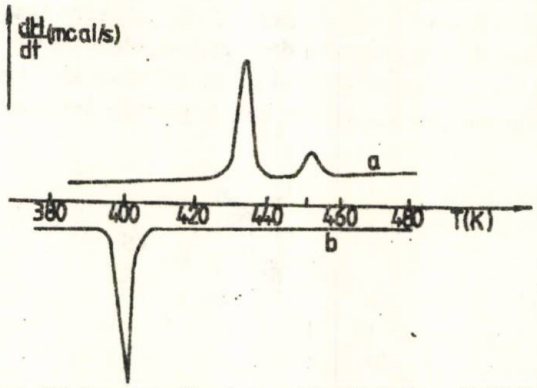


Fig. 1. Curbele DSC pentru *p*-fluorbenzoat de sitosteril: *a* - încălzire; *b* - răcire

Din aceste curbe s-au calculat parametrii termodinamici ai proceselor care au loc la încălzire și răcire: temperatura de tranziție, precum și entalpia și entropia de tranziție. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

ENTALPII ŞI ENTROPII DE TRANZIŢIE ALE CRISTALELOR LICHIDE DIN MĂSURĂTORI DSC

Nr. crt.	Produsul	t_{tr} °C	$\Delta^{tr}H$ kcal/mol	$\Delta^{tr}S$ cal/mol K
1.	*p*-fluorbenzoat de sitosteril	încălzire 157 174 răcire 130	1,21 0,30 1,19	2,81 0,85 2,94
2.	*p*-clorbenzoat de sitosteril	încălzire 136 207 răcire 106	4,23 0,63 3,44	10,34 1,31 9,07
3.	*p*-brombenzoat de sitosteril	încălzire 143 205 răcire 132 124	2,92 0,73 2,09 1,26	7,02 1,53 5,15 3,18

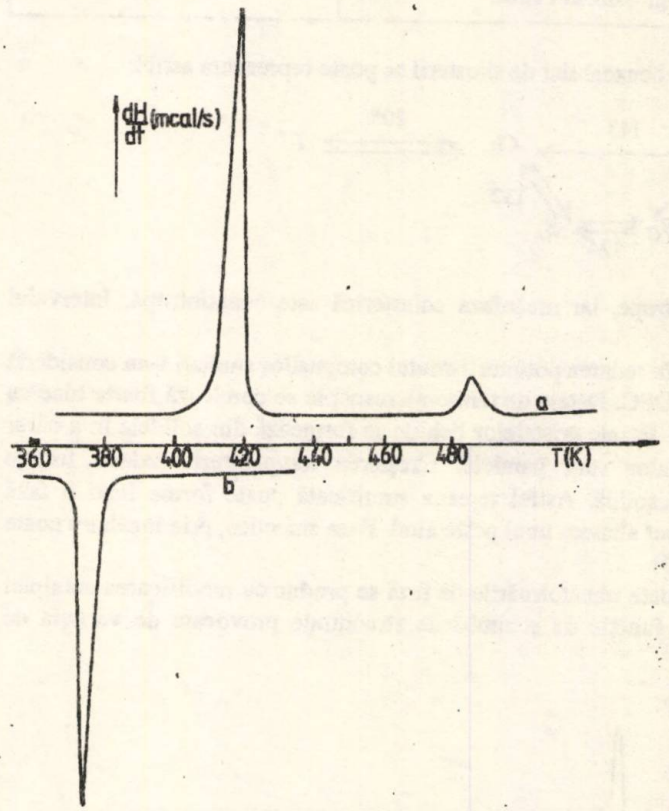
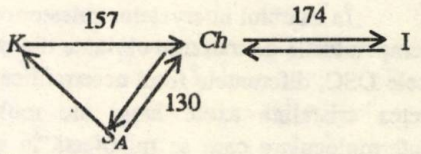


Fig. 2. Curbele DSC pentru *p*-clorbenzoat de sitosteril: *a* - încălzire; *b* - răcire

b. Termomicroscopia efectuată cu un termomicroscop tip Böetius a dat o serie de informaţii importante, prezentate în tabelul 3.

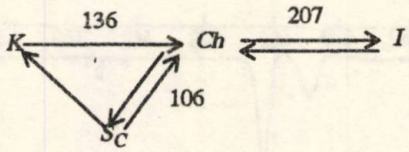
Din studiul efectuat se pot trage câteva concluzii asupra polimorfismului produşilor caracterizaţi.

Astfel pentru *p*-fluorbenzoat de sitosteril s-a constatat că prezintă mezomorfism monotrop şi enantiotrop, care se poate reda prin schema:



K = cristal
I = lichid izotrop
Ch = fază colesterică

Intervalul colesteric fiind de 17°C, mezofaza colesterică este enantiotropă, iar cea smectică A este monotropă. Picul pentru tranziţia I->Ch nu s-a putut calcula în condiţiile de lucru aplicate de autori. S-a stabilit că *p*-clorbenzoatul de sitosteril prezintă atât o mezofază monotropă, cât şi o mezofază enantiotropă. Fenomenul se poate reprezenta astfel:



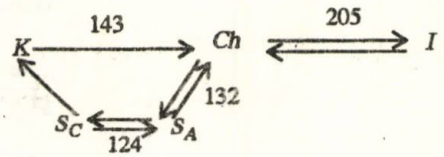
Mezofaza simetrică, C, monotropă, iar cea colesterică este enantiotropă. Intervalul colesteric pentru acest produs este 71°C.

Tabelul 3

REZULTATELE TERMOMICROSCOPIEI

Nr. crt.	Produsul	Observaţii	
		la încălzire	la răcire
1.	*p*-fluorbenzoat de sitosteril (produs sub formă de lamele)	- au loc două tranziţii la 151 şi 172°C; - schimbarea culorii; - la 151°C se formează o textură planară cu schimbarea culorii: alb→roşu→albastru violet	- tranziţie la 128°C; - la 128°C se formează textură planară fără modificarea culorii
2.	*p*-clorbenzoat de sitosteril (produs sub formă de lamele)	- tranziţii la 134 şi 205°C; - la 132°C se formează textură cu nucleu şi are loc modificarea culorii: alb→roşu→albastru violet	-tranziţie la 108°C
3.	*p*-brombenzoat de sitosterol (lamele)	- tranziţii la 146 şi 206°C; - la 146°C se observă formarea unei texturi planare - are loc modificarea culorii: alb→roşu→albastru violet	- tranziţii la 132 şi 122°C; - la 132°C se observă formarea unei texturi în evantai, iar la 122°C o textură omogenă

Schema pentru polimorfismul *p*-brombenzoatului de sitosteril se poate reprezenta astfel:



Fazele smectice *A* şi *C* sunt monotrope, iar mezofaza colesterică este enantiotropă. Intervalul colesteric este de 62°C.

În calculul intervalelor colesterice şi în redarea polimorfismului compuşilor studiaţi s-au considerat temperaturile de tranziţie obţinute din date DSC. Datele de termomicroscopie se corelează foarte bine cu cele DSC, diferenţele fiind nesemnificative. Fazele cristalelor lichide se formează din solidele în a căror reţea cristalină axele lungi ale moleculelor sunt paralele. Creşterea temperaturii reduce forţele intermoleculare care se manifestă în stare solidă. Astfel reţeaua stratificată poate forma întâi o fază smectică în care straturile se păstrează, dar pot aluneca unul peste altul. Faza smectică, prin încălzire poate trece prin faza colesterică în lichid izotrop [5].

Cercetările termodinamice arată că toate transformările de fază se produc cu modificarea entalpiei într-o măsură mai mică sau mai mare în funcţie de schimbările structurale provocate de variaţia de temperatură.

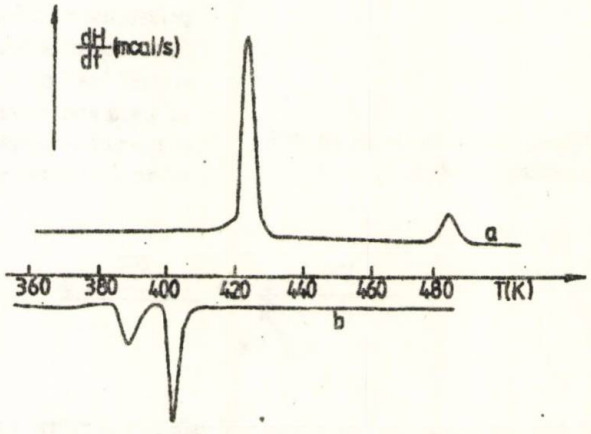


Fig. 3. Curbele DSC pentru *p*-brombenzoat de sitosteril: *a* - încălzire; *b* - răcire

Variația de entalpie, ΔH, are valori mari la modificările de fază însoțite de puternice schimbări structurale, cum ar fi tranziția de la starea de solid cristalin la cea de cristal lichid smectic și apoi la starea de lichid izotrop. Această variație este mai mică la transformările între stări fizice asemănătoare.

Pentru variația de entropie, ΔS, se pot trage aceleași concluzii. Astfel starea de solid este mai ordonată și are simetrie scăzută față de starea de cristal lichid. Variația de entropie apare la tranziția între două faze, relevând diferența de dezordine dintre ele.

Având în vedere că în compușii studiați halogenii sunt legați direct de un atom de carbon aparținând unui nucleu benzenic, ei exercită asupra moleculei un efect electromer respingător de electroni + E_s.

În cazul produșilor studiați nu se respectă o succesiune dependentă de mărimea electronegativității halogenilor, astfel că trebuie luată în seamă valoarea volumului atomic.

Halogenii exercită și efect inductiv atrăgător de electroni -I_s. În cazul clorului și bromului predomină efectul inductiv față de cel electromer. Atomii cu volum mare nu au tendința să formeze duble legături deoarece pentru a se forma aceste legături trebuie să se micșoreze distanța interatomică, lucru imposibil în cazul acesta.

În cazul fluorului predomină efectul +E_s, respingător de electroni, deci se formează dublă legătură, iar compusul cu fluor este cel mai stabil astfel că temperatura tranziției *K–>Ch* este cea mai mare.

În cazul clorului și bromului predomină efectul -I_s, atrăgător de electroni, dar clorul este mai electronegativ decât bromul și atrage mai puternic electronii, formând mai greu dublă legătură, deci este mai stabil termic decât compusul cu brom.

Ordinea stabilității termice pentru compușii substituiți cu F, Cl, Br în para este:

$$F > Br > Cl$$

Această ordine este confirmată și de valorile parametrilor termodinamici în tranziția *K-Ch*.

Comportarea mezomorfă în general și stabilitatea termică, în particular, sunt influențate de diverși factori, printre care și de natura grupărilor de atomi terminale din moleculele mezogenilor [6].

Bibliografie

1. De VRIES, A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **10**, 1979, p. 31
2. SACKMANN, H. și DEMUS, D., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **2**, 1966, p. 81
3. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, II, 1974, p. 864
4. MELZER, V., VÎLCU, R. și CIOCĂZANU. I., Farmacia, **42**, nr. 2, 1994, p. 23
5. MUȘCUTARIU, I., Cristale lichide și aplicații, Ed. Tehnică, București, 1981, p. 27
6. GRAY, WINSOR, W.G., Liquid Crystals and plastics cristals. Ellis Horwood, **1**, 1975, p. 200

Intrat în redacție: 22 VI 1995

VIOREL FEROIU
BOGDAN BJOLA
DAN GEANĂ

Ecuații cubice de stare în estimarea proprietăților de transport pentru fluide pure

Studiu comparativ

C.Z.: 621.6

A comparision of the posibilities of three EOS (SRK, PR and GEOS) for the computation of the transport properties (viscosity and thermal conductibility) of pure fluids is presented. As computation method of the transport properties is used the method of Chung. A comparison with experimental data of nonopolar, polar and associating fluids over a wide range of PVT states is made.

Proprietățile de transport, viscozitatea și conductivitatea termică reprezintă mărimi de bază în calculele de proiectare tehnologică pentru numeroase procese și utilaje din industria chimică.

Studiile experimentale sunt relativ limitate, determinarea practică a viscozității și a conductivității termice ridicând numeroase probleme mai ales în condiții de temperaturi și presiuni ridicate. Evaluarea prin calcul a acestor mărimi capătă astfel o însemnătate deosebită, în momentul actual existând un număr important de metode pentru estimarea lor. Cea mai mare parte a acestor metode se referă la anumite tipuri de fluide (polare, nepolare) sau sunt valabile numai pe anumite zone de temperaturi și presiuni. O sinteză a acestor metode este făcută, de exemplu, de Reid, Prausnitz și Poling [1].

De mare importanță pentru calculul proprietăților de transport este evaluarea cât mai exactă a densității fluidelor în condiții de temperatură și presiune date, lucru posibil prin utilizarea unei ecuații de stare.

În lucrarea [2] au fost prezentate rezultatele obținute prin cuplarea unei ecuații cubice generale de stare (Geană, 1986) cu metoda de estimare a proprietăților de transport propusă de Chung și colaboratorii [3].

În această lucrare s-a efectuat un studiu comparativ al posibilităților a 3 ecuații cubice de stare (Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson și ecuația Geană, denumită GEOS) în redarea proprietăților de transport pentru diverse tipuri de fluide pure (polare, nepolare, cu asociații, organice și anorganice) pe intervale largi de temperaturi și presiuni. Ca metodă de calcul al proprietăților de transport a fost utilizată metoda Chung. Au fost efectuate calcule atât pentru starea lichidă, cât și de vapori (gaz) pentru fluidele luate în discuție. Rezultatele obținute au fost comparate cu seturi largi de date experimentale din literatură, evidențiindu-se erorile pentru fiecare din ecuațiile de stare utilizate.

Programul de calcul elaborat permite extinderea studiului prin introducerea într-o manieră simplă și a altor ecuații cubice de stare. Acest lucru este posibil datorită caracterului general al ecuației GEOS.

Ecuațiile de stare utilizate

Ecuația GEOS a fost propusă de Geană (1986) [4]. Ea este o formă cubică cu 4 parametri, dintre care unul este dependent de temperatură:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2 - c} \qquad (1)$$

și a fost obținută prin modificarea unei forme propusă inițial de Himpan (1953) [5].

Dr. ing. VIOREL FEROIU, ing. BOGDAN BJOLA și prof. dr. ing. DAN GEANĂ, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

PARAMETRII Ω_a,Ω_b, Ω_c şi Ω_d ŞI FUNCŢIILE DE TEMPERATURĂ PENTRU ECUAŢIILE DE STARE SRK ŞI PR

Ecuaţia de stare	Ω_a	Ω_b	Ω_c	Ω_d	$\beta(T_r)$
SRK[a]	0,42748	0,08664	-0,001876	-0,04332	$(1+m_S(1-T_r^{0,5}))^2$
PR[b]	0,45724	0,0778	-0,012106	-0,0778	$(1+m_{PR}(1-T_r^{0,5}))2$

a - Pentru ecuaţia SRK $m_S = 0,48+1,574\ \omega-0,176\ \omega^2$

b - Pentru ecuaţia PR $m_{PR} = 0,37464+1,54226\ \omega-0,26992\ \omega^2$

Funcţia de temperatură utilizată este:

$$a(T) = a\,\beta(T_r);\ \beta(T_r) = T_r^{-m} \tag{2}$$

Trecând la coordonate reduse T_r, P_r şi V_r:

$$T_r = T/T_c;\ P_r = P/P_c;\ V_r = V/V_c \tag{3}$$

şi introducând factorul de compresibilitate critic Z_c:

$$Z_c = P_c\,V_c/R\,T_c \tag{4}$$

se poate obţine o formă redusă a ecuaţiei (1) în următoarea variantă:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \beta(T_r)}{(Z_c V_r - \Omega_d)^2 + \Omega_c} \tag{5}$$

cu următoarele expresii pentru Ω_a,Ω_b, Ω_c şi Ω_d:

$$\Omega_a = \frac{aP_c}{R^2T_c^2\beta(T_r)};\ \Omega_b = \frac{bP_c}{RT_c} \tag{6a}$$

$$\Omega_c = \frac{cP_c^2}{R^2T_c^2};\ \Omega_d = \frac{dP_c}{RT_c} \tag{6b}$$

Ecuaţia GEOS este o formă cubică generală pentru ecuaţiile cubice de tip van der Waals [6]. Ecuaţiile Soave-Redlich-Kwong (SRK) şi Peng-Robinson (PR) pot fi obţinute din ecuaţia (1) pe baza relaţiilor de legătură, prezentate în tabelul 1.

Ecuaţiile SRK şi PR utilizează ca date de intrare mărimile critice (T_c, P_c, V_c) şi factorul acentric ω,iar ecuaţia GEOS mărimile critice şi parametrii m şi α_c. Ei au fost estimaţi pentru un număr relativ mare de substanţe uzuale din date experimentale de pe curba de saturaţie (temperatură - presiune de saturaţie - densitate lichid) [7].

Rezultate şi discuţii

Metoda propusă de Chung şi colaboratorii pentru calculul viscozităţii şi conductivităţii termice este o metodă semiempirică şi care are ca punct de plecare teoria cinetico - moleculară pentru gaze ideale a lui Maxwell şi teoria Chapman - Enskog pentru gaze reale la presiuni joase. Ea este prezentată pe larg în lucrarea [3]. Trebuie menţionată importanţa deosebită a evaluării corecte a densităţii fluidului (lichid sau gaz) în condiţiile de temperatură şi presiune precizate. Pentru acest lucru sunt utilizate cele trei ecuaţii de stare prezentate. În funcţie de predicţiile densităţii realizate cu ajutorul lor se obţin valorile calculate ale proprietăţilor de transport (viscozitate şi conductivitate termică) mai apropiate sau mai depărtate de valorile experimentale. Pe lângă acest lucru trebuie avută în vedere şi eroarea provenită din metoda propriu-zisă de calcul a viscozităţii şi conductivităţii termice utilizată (metoda Chung).

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE DE TRANSPORT ȘI INTERVALELE DE TEMPERATURI ȘI PRESIUNI ALE FLUIDELOR STUDIATE

Fluidul	Intervalul de temperatură, °K	Intervalul de presiune, bar
Oxigen	80-1 400	50-600
Amoniac	300-600	1-800
Azot	300-1 300	20-1 000
Apă	273-973	1-200
Metan	100-673	40-600
Etan	273-523	1-800
Etenă	300-500	1-800
Eter etilic	498	1-800

În cadrul studiului realizat, a fost ales un număr de opt fluide diferite ca structură și proprietăți (polare, nepolare, cu asociații, organice și anorganice). A fost utilizată o bază largă de date experimentale [8] de viscozități și conductivități termice. Calculele au fost efectuate cu cele trei ecuații de stare menționate: GEOS, SKR și PR.

Fluidele luate în discuție sunt prezentate în tabelul 2 împreună cu intervalul de temperatură și presiune pe care a fost efectuat studiul.

Calculele au fost efectuate pe izoterme sau pe izobare, multe dintre acestea conținând atât puncte de lichid, cât și puncte de gaz.

Pentru exemplificare se prezintă în tabelul 3 rezultatele obținute în calculul viscozității, la amoniac (lichid și gazos), cu ecuația de stare GEOS (izoterma T=393 K). P reprezintă presiunea, indicii "*c*" și "*exp*" reprezintă valori calculate respectiv experimentale, iar ε_η (%) reprezintă eroarea relativă a viscozității luată în modul, calculată cu relația:

$$\varepsilon_\eta(\%) = \frac{|\eta^{exp} - \eta^c|}{\eta^{exp}} 100 \tag{7}$$

Variabila LV prezentă în ultima coloană a tabelului 3 indică starea de agregare a amoniacului la temperatura și presiunea respectivă (1=lichid, 2 = gaz).

Variabila ERVISM prezentă în tabelul 3 reprezintă media erorilor relative în viscozitate.

Din tabelul 3 se observă buna concordanță a viscozităților calculate (utilizând ecuația GEOS) cu cele experimentate pe toată gama de presiuni de la 1 la 800 bari, atât pentru amoniacul lichid cât și pentru amoniacul gazos.

În continuare sunt ilustrate o parte din rezultatele obținute în cadrul studiului efectuat, prin diagrame care prezintă variația viscozității sau conductivității termice cu temperatura (la P=ct.) sau cu presiunea (la T=ct.). Punctele prezente în diagrame reprezintă datele experimentale, iar curbele (trasate diferit) sunt calculate cu cele trei ecuații de stare: GEOS, PR și SKR. Se pot aprecia astfel posibilitățile celor trei ecuații de stare în redarea viscozității sau conductivității termice în fiecare caz în parte.

Figura 1 reprezintă calculele de viscozitate efectuate în cazul amoniacului lichid și gaz pe izoterma T= 393 K pe o gamă foarte largă de presiuni (1-800 bar). Curba pentru ecuația GEOS ilustrează datele din tabelul 3. Valorile viscozității calculate cu această ecuație sunt în bună concordanță cu valorile experimentale. Celelalte două ecuații, PR și SRK redau, cu erori mari, viscozitatea amoniacului lichid. Pe zona gazoasă însă, toate cele trei ecuații au o comportare asemănătoare, constant bună.

Tabelul 3

REZULTATUL CALCULELOR DE VISCOZITATE EFECTUATE CU ECUAȚIA DE STARE GEOS ÎN CAZUL AMONIACULUI LA T=393 K

P, bar	η^c, Ns/m^2	η^{exp}, Ns/m^2	ε_η, %	LV
1	0,1374917E-04	0,1360000E-04	1,09	2
5	0,1379472E-04	0,1360000E-04	1,43	2
10	0,1385557E-04	0,1360000R-04	1,87	2
20	0,1399236E-04	0,1380000E-04	1,39	2
30	0,1415410E-04	0,1390000E-04	1,82	2
40	0,1434888E-04	0,1410000E-04	1,76	2
50	0,1458925E-04	0,1430000E-04	2,02	2
60	0,1489619E-04	0,1450000E-04	2,73	2
70	0,1530911E-04	0,1490000E-04	2,74	2
80	0,1591811E-04	0,1540000E-04	3,36	2
100	0,5249118E-04	0,5070000E-04	3,53	1
110	0,5496565E-04	0,5300000E-04	3,70	1
120	0,5710337E-04	0,5500000E-04	3,82	1
130	0,5900739E-04	0,5690000E-04	3,70	1
140	0,6073686E-04	0,5850000E-04	3,82	1
150	0,6232950E-04	0,6010000E-04	3,70	1
160	0,6381108E-04	0,6160000E-04	3,58	1
170	0,6520016E-04	0,6300000E--04	3,49	1
180	0,6651064E-04	0,6420000E-04	3,59	1
190	0,6775324E-04	0,6550000E-04	3,44	1
200	0,6893642E-04	0,6660000E-04	3,50	1
210	0,7006705E-04	0,6770000E-04	3,49	1
220	0,7115073E-04	0,6880000E-04	3,41	1
230	0,7219216E-04	0,6980000E-04	3,42	1
240	0,7319528E-04	0,7070000E-04	3,52	1
250	0,7416347E-04	0,7160000E-04	3,58	1
300	0,785700E-04	0,7570000E-04	3,79	1
350	0,8241641E-04	0,7950000E-04	3,66	1
400	0,8584901E-04	0,8280000E-04	3,68	1

P, bar	η^c, Ns/m^2	η^{exp}, Ns/m^2	ε_η, %	LV
450	0,8896008E-04	0,8610000E-04	3,32	1
500	0,9181220E-04	0,8810000E-04	4,21	1
550	0,9445012E-04	0,9190000E-04	2,77	1
600	0,9690717E-04	0,9460000E-04	2,43	1
650	0,9920894E-04	0,9710000E-04	2,17	1
700	0,1013757E-03	0,9970000E-04	1,68	1
750	0,1034237E-03	0,1020000E-03	1,39	1
800	0,1053662E-03	0,1037000E-04	1,60	1

ERVISM = 2,92%

În figura 2 este reprezentată variația cu temperatură a conductivității termice pentru amoniacul lichid pe izobara P=90 bar. Se remarcă valorile în concordanță mult mai bună cu datele experimentale obținute cu ecuația GEOS față de ecuațiile PR și SRK. Pentru a se vedea și ordinul de mărime al erorilor obținute cu cele trei ecuații, în figura 3 este reprezentată variația acestora cu temperatura la presiunea menționată. Pentru ecuația GEOS, erorile sunt sub 10%, pentru ecuația PR între 30 și 40% iar pentru ecuația SRK mai mari de 40%.

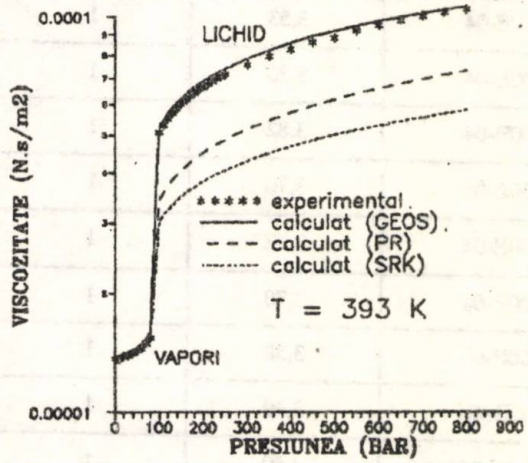


Fig. 1. Amoniac. Variația viscozității cu presiunea

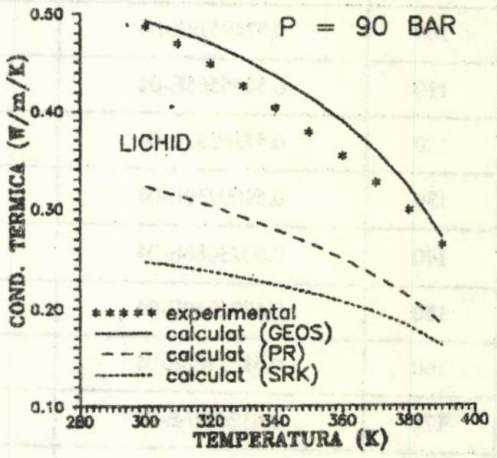


Fig. 2. Amoniac. Variația conductivității termice cu temperatura

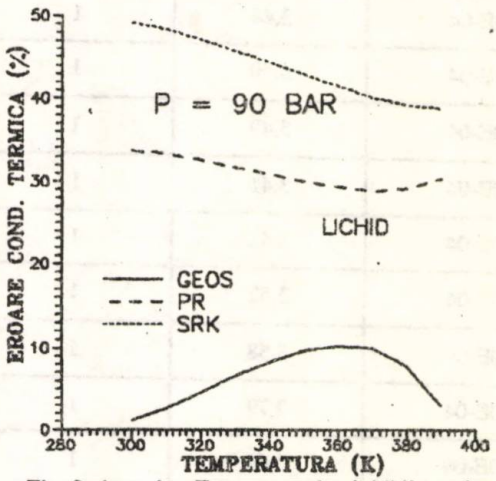


Fig. 3. Amoniac. Eroarea conductivității termice cu temperatura

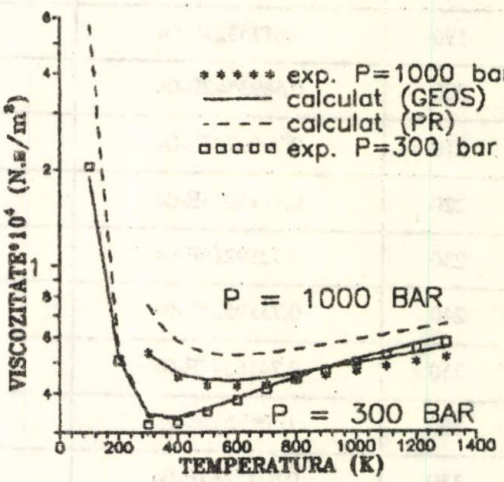


Fig. 4. Oxigen. Variația viscozității cu temperatura

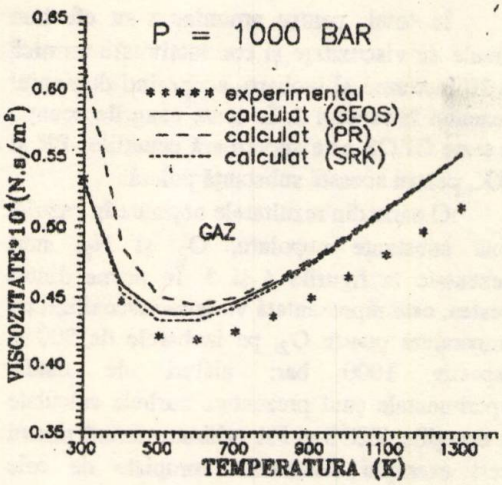


Fig. 5. Azot. Variația viscozității cu temperatura

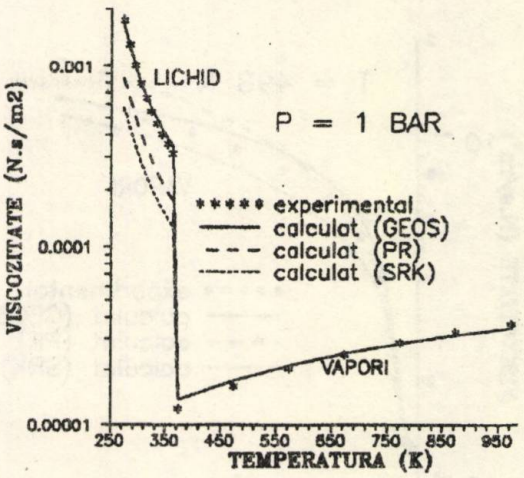


Fig. 6. Apa. Variația viscozității cu temperatura

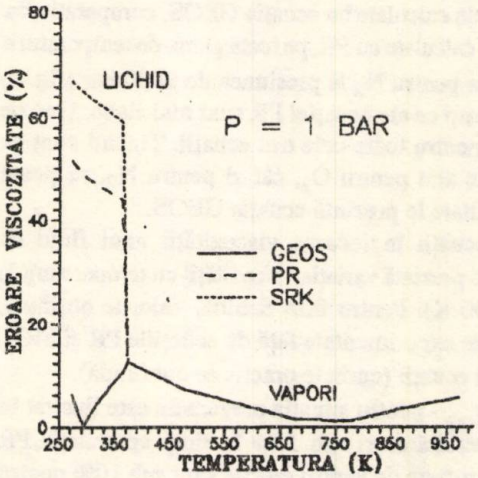


Fig. 7. Apa. Eroarea viscozității cu temperatura

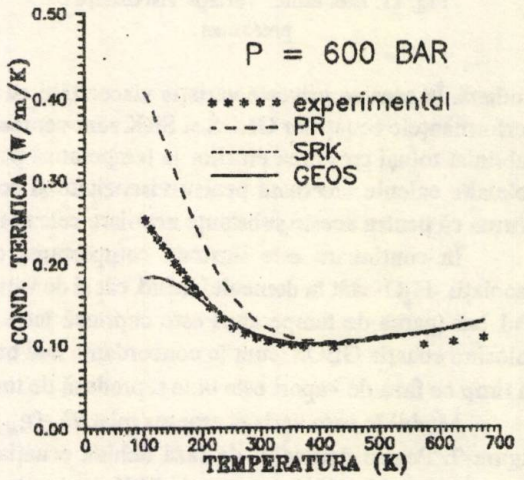


Fig. 8. Metan. Variația conductivității termice cu temperatura

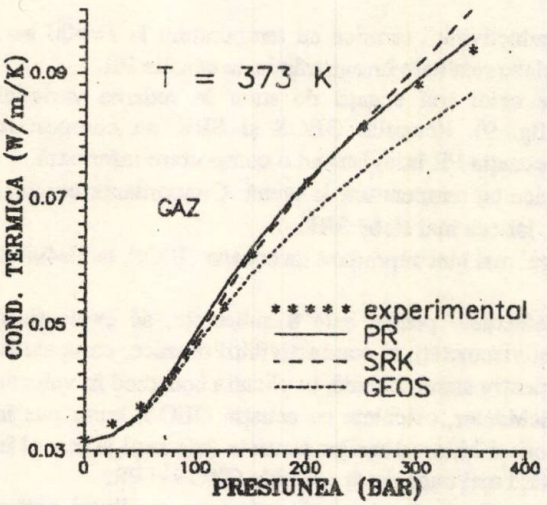


Fig. 9. Etan. Variația conductivității termice cu presiunea

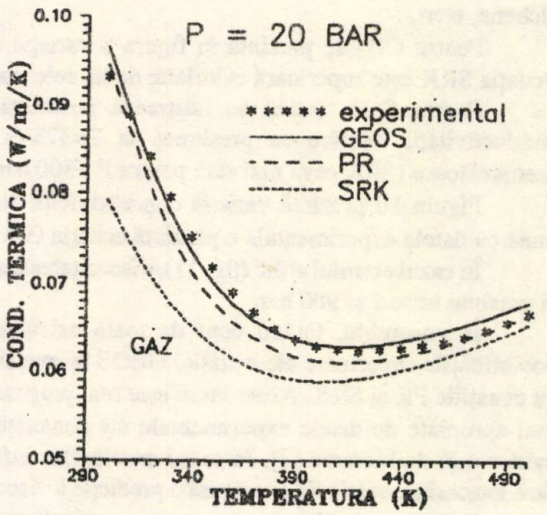


Fig. 10. Etena. Variația conductivității termice cu temperatura

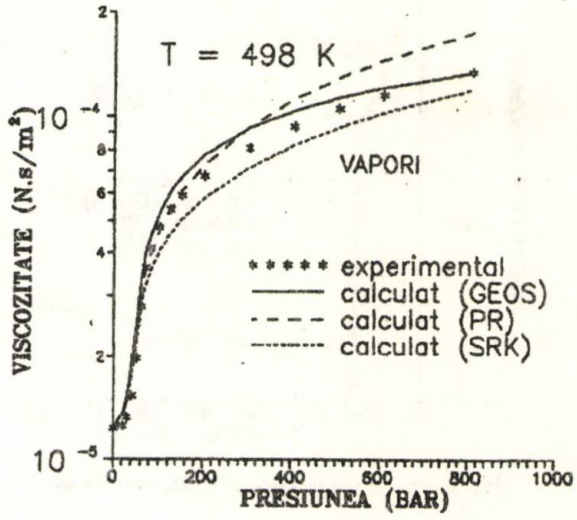


Fig. 11. Eter etilic. Variația viscozității cu presiunea

În total, pentru amoniac s-au efectuat calcule de viscozitate și conductivitate termică pe 10 izoterme și izobare, acoperind domeniul prezentat în tabelul 2. În toate cazurile ecuația de stare GEOS este superioară ecuațiilor PR și SRK, pentru această substanță polară.

O parte din rezultatele obținute în cazul a două substanțe nepolare, O_2 și N_2, sunt prezentate în figurile 4 și 5. În prima dintre acestea, este reprezentată variația viscozității cu temperatura pentru O_2, pe izobarele de 300 și respectiv 1000 bar; alături de datele experimentale sunt prezentate curbele calculate cu ecuațiile GEOS și PR (ultima oferind pentru acest exemplu rezultatele apropiate de cele obținute cu ecuația SRK). La ambele presiuni, dar mai pregnant la 1000 bar se observă concordanța mai bună între datele experimentale și cele calculate cu ecuația GEOS, comparativ cu cele calculate cu PR, pe toată gama de temperaturi studiată. În ceea ce privește variația viscozității cu temperatura pentru N_2 la presiunea de 1000 bar (fig. 5) performanțele ecuațiilor GEOS și SRK sunt comparabile, în timp ce ale ecuației PR sunt mai slabe. Este de subliniat totuși creșterea erorilor la temperaturi peste 500 K pentru toate cele trei ecuații. Ținând cont de celelalte calcule efectuate pentru viscozitate și conductivitate atât pentru O_2, cât și pentru N_2, se poate afirma că pentru aceste substanțe nepolare cele mai bune rezultate le prezintă ecuația GEOS.

În continuare este ilustrată comportarea celor trei ecuații în redarea viscozității unui fluid cu asociații -H_2O- atât în domeniul lichid, cât și de vapori. Figura 6 prezintă variația viscozității cu temperatura la P=1 bar (gama de temperaturi este cuprinsă între 273 și 1000 K). Pentru faza lichidă, valorile obținute, folosind ecuația GEOS, sunt în concordanță mai bună cu datele experimentale față de ecuațiile PR și SRK, în timp ce faza de vapori este bine reprodusă de toate cele trei ecuații (curbele practic se confundă).

Modul în care variază eroarea relativă -$(\eta_{alc} - \eta_{exp}) / \eta_{exp}$ - pentru situația prezentată este ilustrat în figura 7. Pentru domeniul de fază lichidă ecuația GEOS prezintă erori sub 10% în timp ce ecuația PR ajunge în jurul lui 50%, iar ecuația SRK depășește 60%. Pentru zona de vapori erorile sunt sub 10% pentru toate cele trei ecuații de stare.

Ultimele patru figuri ilustrează o parte din rezultatele obținute pentru substanțe organice: alcani, alchene, eteri.

Pentru CH_4 se prezintă în figura 8 variația conductivității termice cu temperatura la P=600 bar. Ecuația SRK este superioară celorlalte două, cele mai slabe rezultate înregistrându-le ecuația PR.

Pentru C_2H_6 (etan) se ilustrează posibilitățile celor trei ecuații de stare în redarea variației conductivității termice cu presiunea la T=373 K (fig. 9). Ecuațiile GEOS și SRK au comportare asemănătoare (SRK ceva mai slab pentru P >300 bar), ecuația PR înregistrând o comportare inferioară.

Figura 10 prezintă variația conductivității termice cu temperatura la etenă. Concordanța cea mai bună cu datele experimentale o prezintă ecuația GEOS, iar cea mai slabă SRK.

În cazul eterului etilic (fig. 11), viscozitatea este cel mai bine reprodusă de ecuația GEOS, la T=498 K și presiuni între 1 și 900 bar.

În ansamblu, ținând cont de toate calculele efectuate pentru cele 8 substanțe, se evidențiază posibilitățile superioare ale ecuației GEOS în evaluarea viscozității și conductivității termice, comparativ cu ecuațiile PR și SRK. Acest lucru este mai pregnant pentru starea lichidă, explicația constând în valorile mai apropiate de datele experimentale ale densității lichidelor, calculate cu ecuația GEOS, lucru pus în evidență și de lucrarea [7]. În cazul omologilor inferiori ai hidrocarburilor saturate (metanul și etanul în fază gazoasă), ecuația SKR asigură o predicție a viscozității mai bună decât ecuațiile GEOS și PR.

Pentru a permite tragerea unor concluzii mai complete este necesară extinderea studiului pentru hidrocarburi cu număr mai mare de atomi de carbon ca și pentru alte substanțe organice.

Bibliografie

1. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. şi POLING, E.B., The Properties of Gases and Liquids, 4-d Edition, McGraw-Hill, New York, 1988
2. GEANĂ, D şi FEROIU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, 1990, p. 872
3. CHUNG, T.H., AJLAN, N., LEE, L.L. şi STARLING, K.E., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1988, p. 671
4. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, 1986, p. 303
5. HIMPAN, J., Monatsh. Chem., **84**, 1953, p. 787
6. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, 1987, p. 975
7. FEROIU, V., Ecuaţii de stare în modelarea echilibrelor între faze, teză de doctorat, 1994, Bucureşti
8. VARGAFTIK, N.B., Tables on the thermophysical properties of liquids and gases, 2-d Edition, Halsted Press, New York, 1975

Intrat în redacţie: 30.IX.1994

Brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA POLIETILENGLICOLILOR CU STABILITATE RIDICATĂ

Brevet RO: 106 994
Int. Cl. [5] : C08 G 65/04

Procedeul de obţinere a polietilenglicolilor cu stabilitate ridicată se bazează pe corelarea concentraţiei catalizatorului utilizat în faza de sinteză cu reacţia de schimb ionic.

Polietilenglicolii lichizi sau solizi rezultaţi prezintă următoarele avantaje:

- pot fi utilizaţi un timp îndelungat, fără a prezenta fenomenul de degradare prin depuneri de săruri, polimeri sau produse colorate;
- se aplică în industria de medicamente, cosmetice, textile şi în rafinării, la extracţia hidrocarburilor aromatice din benzine.

COMPOUNDURI PE BAZĂ DE POLIETILENĂ CU CARACTERISTICI ANTICOROZIVE, FOLII ANTICOROZIVE ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTORA

Brevet RO : 107 127
Int. Cl. [5] : CO 8 J 5/18

Prezenta invenţie se referă la compounduri şi folii de polietilenă cu caracteristici anticorozive.

Procedeul de obţinere a compoundurilor cu caracteristici anticorozive se caracterizează prin faptul că utilizează un amestec fizic omogen de granule şi pulbere de polietilenă şi inhibitor de coroziune.

Foliile anticorozive se realizează prin filmare pe extrudere clasice cu un şnec, fie a compoundurilor anterior realizate, fie direct a amestecului fizic omogen.

Produsele, folosite conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- se folosesc la ambalarea rulmenţilor şi a altor piese metalice.

MIHAELA TEODORESCU
AXENTE C. BANCIU
ION SITARU

Caracterizarea catalizatorilor bimetalici prin metode neizoterme şi izoterme

C.Z.: 541.128

TPR, TPD and pulse adsorption methods may be employed in the characterization of unsupported bimetallic catalysts. Correlation of the results obtained by the three methods affords the determination of "real" TPR profiles i.e. the hydrogen consumption assigned to the reduction of oxides or the lowering of the oxidation degree of the cations lying on the surface (modification of their valence). The results are applied to Ni-Cr unsupported catalysts.

Metoda termoreducerii programate (TPR) este intens utilizată pentru caracterizarea catalizatorilor metalici în diferite forme: monometalici, bimetalici, suportaţi sau nesuportaţi [1-5], zeoliţi cu cationi metalici etc. [6-9]. Metoda constă în trecerea, prin patul de catalizator, a unui gaz purtător cu un anumit conţinut de hidrogen, concomitent cu creşterea lineară a temperaturii în timp. Înregistrarea consumului de hidrogen în funcţie de temperatură duce la obţinerea spectrelor TPR. În timpul tratamentului cu hidrogen pot avea loc următoarele procese: reducerea, adsorbţia, efectul "spillover", desorbţia hidrogenului chemosorbit sau a hidrogenului "spillover". În cazul catalizatorilor bimetalici nesuportaţi se elimină posibilitatea existenţei hidrogenului "spillover". În schimb, celelalte procese concură la formarea profilelor TPR.

Metoda termodesorbţiei programate (TPD) poate fi aplicată oricăror tipuri de catalizatori: oxizi [9], metale [10] etc. Pentru trasarea curblor TPD, pe catalizator se adsoarbe în prealabil gazul studiat (în cazul nostru H_2), iar apoi se înregistrează cantitatea de gaz desorbită, în funcţie de temperatură, la o creştere lineară a temperaturii în timp.

În condiţii izoterme s-au efectuat măsurători de adsorbţie în pulsuri, înregistrându-se cantitatea de hidrogen rămasă neadsorbită la diverse temperaturi.

Metodele experimentale aplicate sunt foarte sensibile la condiţiile de pretratare a catalizatorilor, precum şi la modul lor de preparare.

Catalizatorul studiat a fost o probă de formă oxidică a unui catalizator de hidrogenare de tip Ni-Cr, cu un conţinut neobişnuit de ridicat în NiO (67%), obţinut prin precipitare cu soluţie concentrată de Na_2CO_3 din soluţii de săruri de Ni (II) şi Cr (III), urmată de spălări (până la dispariţia ionilor de sodiu), uscare şi calcinare la temperatură ridicată (640°C).

Aparatura şi modul de lucru

Instalaţia utilizată este reprezentată schematic în figura 1. Un curent de argon sau 8% H_2+Ar este purificat prin sistemele (*A*), (*B*) şi pătrunde în microreactorul (*7*), care conţine 70 mg catalizator. Variaţia concentraţiei de hidrogen în gazul purtător se înregistrează cu ajutorul unui cromatograf tip "REACROM", cu un detector de conductibilitate termică (TC). Controlul şi programarea temperaturii s-au realizat automat, cu o creştere lineară a temperaturii în timp de 9°C/min în domeniul 20-500°C. Debitul de gaz a fost de 80 cm^3/min.

Spectrul de ordinul II este complet diferit de primul. Apar două maxime distincte, primul aproape

Dr.ing. MIHAELA TEODORESCU, dr.chim. AXENTE C. BANCIU şi fiz. ION SITARU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, Bucureşti

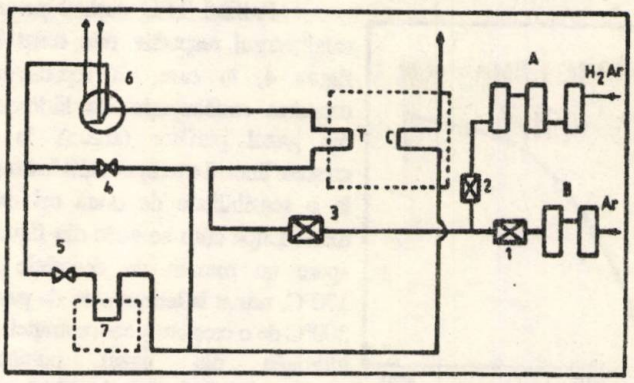


Fig. 1. Schema instalației. A, B - sisteme de purificare a gazelor: *1, 2, 3, 4, 5* - robineți; *6* - robinet cu patru căi; *7* - microreactorul; TC - celula de conductibilitate termică

Proba a fost supusă în prealabil unui tratament termic în curent de argon timp de 2 h la 450°C. După aducerea probei la temperatura camerei, în argon, s-a făcut comutarea pe amestecul de gaz (8%H_2+Ar), s-a stabilit nulul, iar apoi s-a înregistrat spectrul TPR de ordinul I, prin înregistrarea consumului de hidrogen din amestecul de gaz, în funcție de temperatură.

Proba a fost readusă la temperatura camerei, răcirea făcându-se în argon. S-a trasat apoi spectrul TPR de ordinul II, după care s-a realizat din nou răcirea în argon.

După înregistrarea spectrului de ordinul III, răcirea s-a efectuat în amestec gazos (8%H_2+Ar).

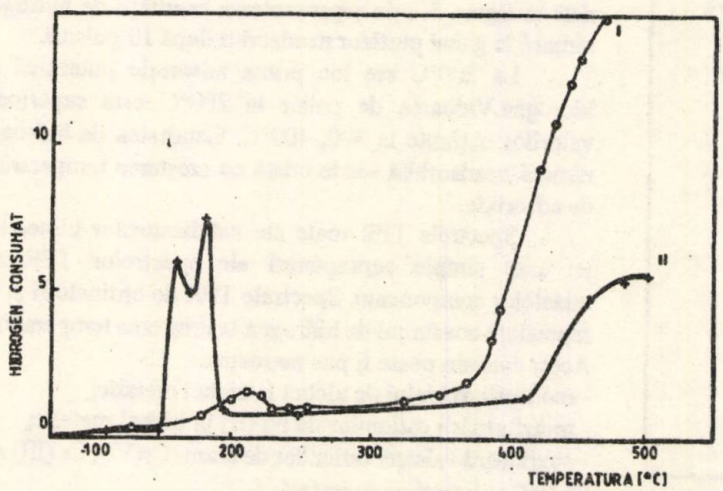


Fig. 2. Spectrele TPR de ordinele I și II (atenuare 20X)

În continuare instalația s-a comutat pe argon și s-a trasat spectrul TPD, prin înregistrarea creșterii concentrației de hidrogen în gazul purtător (argon), la o creștere lineară a temperaturii în timp, până la 500°C.

Aducerea probei la temperatura camerei s-a făcut în argon. S-au stabilit temperaturile de adsorbție (20, 100, 200, 300, 400°C) și s-au introdus cantități constante de amestec gazos (H_2+Ar) în 12 pulsuri, înregistrându-se cantitatea de hidrogen rămasă neadsorbită de gazul purtător (argon).

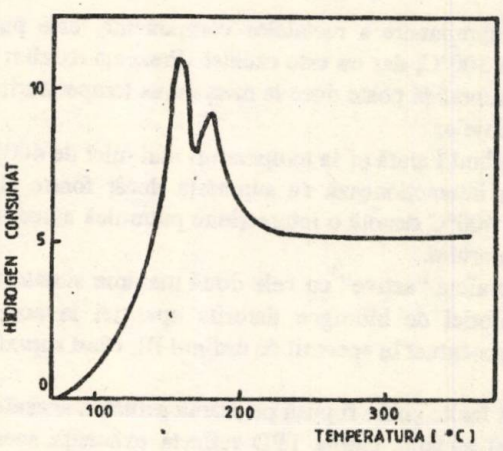


Fig. 3. Spectrul TPR de ordinul III (atenuare 50X)

Rezultate și discuții

Proba utilizată a catalizatorului de Ni-Cr a fost în prealabil tratată termic în aer, la temperatura de 640°C. După aceea a fost supusă tratamentului descris în paragraful anterior.

Spectrele TPR de ordinele I și II sunt redate în figura 2, iar spectrul de ordinul III în figura 3, datorită modificării scalei de reprezentare: consumul de hidrogen este de 2,5 ori mai mare pentru spectrul de ordinul III.

După cum se vede din figura 2, spectrul de ordinul I prezintă un maxim slab, plasat în jur de 230°C și o creștere puternică a consumului de hidrogen începând cu temperatura de 400°C. De la 500°C reducerea s-a efectuat izoterm până la revenirea concentrației de hidrogen la valoarea nominală.

de 200°C, apoi la 420°C începe să crească consumul de hidrogen până la 500°C, după care revine (izoterm) la concentrația de hidrogen inițială.

Spectrul de ordinul III (fig. 3) prezintă, de asemenea, două maxime distincte, cu consum mare de hidrogen din gazul purtător, la temperaturi cuprinse între 170 și 190°C. Scăderea consumului de hidrogen este lentă dar continuă; nu se mai înregistrează nici o creștere a consumului de hidrogen peste 400°C.

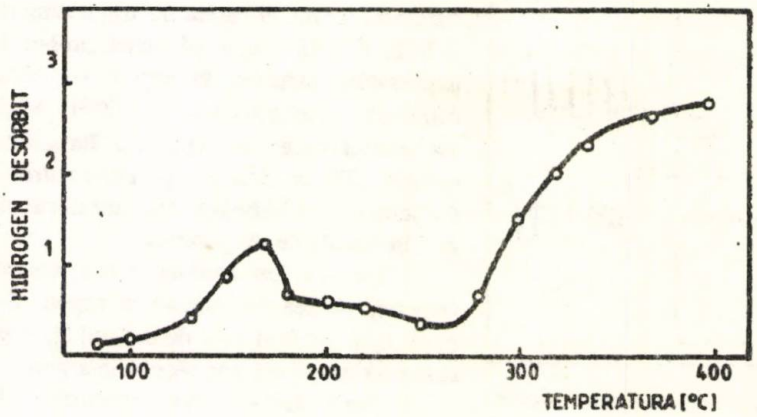


Fig. 4. Spectrul TPD (atenuare 10X)

Profilul TPD obținut pentru catalizatorul respectiv este redat în figura 4, în care s-a reprezentat creșterea concentrației de hidrogen din gazul purtător (argon), la o creștere lineară a temperaturii în timp, la o sensibilitate de două ori mai mare. După cum se vede din figură, apare un maxim de desorbție la 170°C, urmat la temperaturi de peste 300°C de o creștere a concentrației de hidrogen din gazul purtător. Cantitatea de hidrogen desorbită este net inferioară consumului de hidrogen rezultat din spectrele TPR.

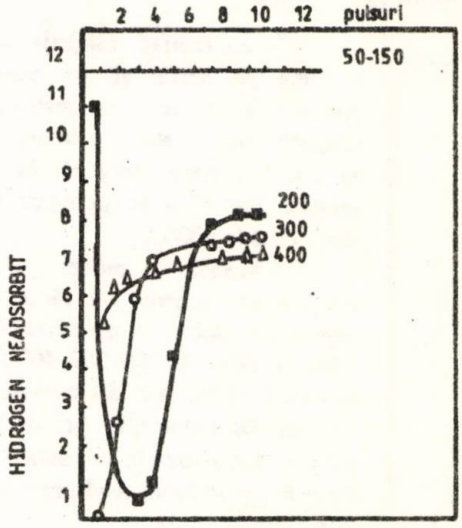


Fig. 5. Adsorbția în pulsuri (atenuare 100X): 1-12 pulsuri de gaz introduse

Adsorbția în pulsuri realizată în continuare este dată în figura 5, prin reprezentarea cantității de hidrogen rămasă în gazul purtător neadsorbit după 12 pulsuri.

La 200°C are loc prima adsorbție puternică de hidrogen. Valoarea de palier la 200°C este superioară valorilor obținute la 300, 400°C. Cantitatea de hidrogen rămasă neadsorbită scade odată cu creșterea temperaturii de adsorbție.

Spectrele TPR reale ale catalizatorilor bimetalici nu sunt simple suprapuneri ale spectrelor TPR ale metalelor componente. Spectrele TPR de ordinele II și III reprezintă consumul de hidrogen la creșterea temperaturii. Acest consum poate fi pus pe seama:

- reducerii oxidului de nichel la nichel metalic;
- transformării cationilor de Ni (II) în nichel metalic;
- modificării valenței cationilor de crom (Cr(VI), Cr (III) sau Cr (II)) existenți pe suprafață;
- adsorbției hidrogenului pe noile configurații formate.

Deși catalizatorul bimetalic nu este o simplă suprapunere a metalelor componente, este puțin probabilă reducerea oxizilor de crom la temperaturi sub 500°C, dar nu este exclusă. Prezența oxizilor de nichel, a cationilor de nichel sau a nichelului metalic pe suprafață poate duce la micșorarea temperaturii de reducere a oxizilor de crom, mai mult chiar la formarea aliajelor.

Cele două maxime obținute pentru spectrul de ordinul I arată că la temperaturi mai mici de 400°C, fără o reducere sau activare prealabilă, hidrogenul nu interacționează cu suprafața decât foarte slab. Creșterea semnificativă a consumului de hidrogen după 400°C denotă o interacțiune puternică a acestuia cu suprafața, ca urmare a "reformării" suprafeței catalizatorului.

Spectrul de ordinul II reflectă existența unei suprafețe "active" cu cele două maxime situate sub 200°C. Maximul de la 170°C poate fi atribuit adsorbției de hidrogen datorită apariției la aceeași temperatură a picului de TPD. Acest maxim este și mai accentuat în spectrul de ordinul III, când suprafața este mai "formată".

Dispariția consumului de hidrogen la temperaturi înalte poate fi pusă pe seama saturării suprafeței cu hidrogen, transformării oxidului de nichel în nichel metalic. Curba TPD reflectă existența acestui hidrogen adsorbit puternic, care se desoarbe numai la temperaturi ridicate.

Al doilea maxim, care apare la 190°C în spectrele de ordinele II și III, poate fi atribuit cu mare probabilitate modificării gradului de oxidare a cationilor de crom.

Având în vedere cele arătate, se poate afirma că spectrul "real" TPD are două maxime, unul la temperatura de 190°C, corespunzător modificării gradului de oxidare a cationilor metalici, iar celălalt la temperaturi peste 400°C, corespunzător reducerii oxidului de nichel.

Cantitatea mică de hidrogen desorbită, se datorează desorbției la temperatura camerei, care nu

poate fi pusă în evidență de măsurătorile efectuate în laborator (stabilirea nulului în argon la 20°C poate fi însoțită de desorbția formelor de hidrogen slab legate).

Adsorbția în pulsuri a pus în evidență faptul că adsorbția pe catalizatorul studiat este o adsorbție activată; ea nu se produce la temperaturi sub 100°C. Cantitatea de hidrogen adsorbită crește cu creșterea temperaturii.

Concluzii

1. Maximul de la temperatura de 170°C din spectrul TPR și cel corespunzător aceleiași temperaturi în spectrul TPD duc la concluzia că acest pic corespunde adsorbției hidrogenului.
2. Maximul de la 190°C poate fi atribuit transformării gradului de oxidare a cationilor existenți pe suprafață.
3. Consumul de hidrogen din profilele TPR la temperaturi peste 300°C se datorează reducerii oxidului de nichel și unei adsorbții puternice.
4. Adsorbția hidrogenului pe suprafața de catalizator "formată" în timpul tratamentelor este o adsorbție activată.

Bibliografie

1. HURST, N.W., GENTRY, S.J., JONES, A. și McNICOL, B.D., Catal.Rev.Sci.Eng., **24**, 1982, p. 233
2. MONTI, D.A.M. și BAIKER, A., J.Catal., **83**, 1983, p. 323
3. BROWN, R., COOPER, M.E. și WHAN, D.A., Appl.Catal., **3**, 1982, p. 177
4. PERLITZ, B., HANKE, W., FRIKE, R., RICHTER, M., ROOST, V. și OHLMAN, G., J.Catal., **94**, 1985, p. 24
5. UNMUTH, E.E., SCHWARTZ, L.H. și BUTT, J.B., J.Catal., **63**, 1980, p. 404
6. KADKHODAYAN, A. și BRENNER, A., J.Catal., **117**, 1989, p. 311
7. MILE, B., STIRLING, D., ZAMMITT, M.A., LOVEL, A. și WEBB, M., J.Catal., **114**, 1988, p. 217
8. HU, J., SCHWARTZ, J.A. și HUANG, Y., Appl.Catal., **51**, 1989, p. 223
9. WICHTERLOVA, B., TVARUZKOVA, Z. și NOVAKOVA, J., J.Chem.Soc.Faraday, **79**, 1983, p. 1573
10. CVETANOVIC, R.J. și AMENOMIYA, Y., Catalysis Reviews, **6**, nr. 1, 1972, p. 21
11. ZAGLI, A.E. și FALCONER, J.L., J.Catal., **69**, 1981, p. 1
12. SCHWARTZ, J.A. și FALCONER, J.L., Catalysis Today, **1**, 1990, p. 7
13. HUANG, Y., XUE, J. și SCHWARTZ, J.A., J.Catal., **111**, 1988, p. 59
14. MALET, P. și CABALLERO, A., J.Chem.Soc.Faraday Trans., **1**, nr. 7, 1988, p. 86

Intrat în redacție: 18 VIII 1992

ION ŢĂRANU
GHEORGHE FĂGĂDAR-COSMA
NICOLAE VASZILCSIN
IOAN RĂDOI

Alegerea materialului electrozilor la oxidarea electrochimică a etilxantogenatului de sodiu din soluţii apoase utilizate la flotaţia minereurilor

C.Z.: 541.13: 621.3.035.2

Based on the polarization curves, the pH and the anodic material nature influence upon the electrochemical oxidation process of the sodium ethyl xanthate in aqueous solution used for ore floatation was established.
It was determined that stainless steel is the most convenient material for anode fabrication as compared to platinum, nickel and graphite.

Xantogenaţii (sărurile monoalchilesterilor acidului ditiocarbonic RO-CS-SM, *M* - metal, *R* - grupare alchil) sunt compuşi deosebit de utili la flotaţia minereurilor [1]. Oxidarea parţială a xantogenaţilor la dixantogeni (dialchilesterii acidului tioperoxidicarbonic RO-CS-S-S-CS-OR) duce la îmbunătăţirea proprietăţilor de flotaţie ale soluţiilor apoase ale acestor compuşi [1, 2]. Dintre metodele de oxidare aplicabile, cel mai convenabil în acest caz este procedeul electrochimic, datorită economicităţii şi simplităţii sale.

Oxidarea electrochimică a etilxantogenatului de sodiu (I), în soluţie apoasă, decurge după mecanismul general de oxidare a compuşilor organici cu sulf [3]. Conform acestui mecanism, în prima etapă anionul xantogenat cedează un electron, formându-se un radical intermediar (II), iar în etapa următoare, prin dimerizarea radicalilor (II), se formează dixantogenul (III) [3, 4]:

$$\underset{\text{I}}{2C_2H_5O\text{-}CS\text{-}S^-} - 2e \longrightarrow \underset{\text{II}}{2C_2H_5O\text{-}CS\text{-}S^{\cdot}} \longrightarrow \underset{\text{III}}{(C_2H_5O\text{-}CS\text{-}S\text{-})_2}$$

Scopul cercetărilor, ale căror rezultate sunt prezentate în această lucrare, constă în elaborarea unui procedeu de oxidare electrochimică a (I) la (III), care să fie cât mai simplu şi economic şi să poată fi aplicat în diferite situaţii concrete, specifice operaţiei de flotaţie (concentraţii şi grade de conversie diferite a (I) la (III)) [5-8]. Pentru aceasta, în prima fază, s-a studiat influenţa materialului anodic asupra electrooxidării etilxantogenatului de sodiu.

Partea experimentală

Deoarece (I) nu este stabil în mediu acid, oxidarea anodică s-a studiat în mediu bazic, la *p*H=11 şi *p*H=14. Pentru primul caz, la *p*H=11, care reprezintă aproximativ bazicitatea soluţiilor apoase de xantogenat utilizate în procesul de flotaţie, s-a utilizat o soluţie de Na_2SO_4 1M, adusă la *p*H corespunzător, în care s-a introdus (I) astfel încât să se obţină concentraţiile menţionate la locul potrivit. Pentru *p*H=14 s-a utilizat o soluţie apoasă de NaOH 1M, în care s-a modificat corespunzător concentraţia (I).

Pentru efectuarea oxidării electrochimice s-a folosit o celulă de electroliză tipică, echipată cu trei electrozi situaţi în compartimente separate prin frite şi prevăzută cu manta pentru termostatare. Anozii au fost confecţionaţi pe rând din platină, nichel, grafit şi oţel inoxidabil. Catodul a fost confecţionat din platină, iar ca electrod de referinţă s-a utilizat un electrod saturat de calomel (ESC).

Ing. ION ŢĂRANU, ing. GHEORGHE FĂGĂDAR-COSMA, Institutul de Ştiinţe Chimice şi Tehnologice, Timişoara; ing. NICOLAE VASZILCSIN, prof.dr.ing. IOAN RĂDOI, Universitatea Tehnică Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

INFLUENȚA MATERIALULUI ANODULUI ASUPRA ELECTROOXIDĂRII (I) LA (III) ÎN REGIM INTENSIOSTATIC

Nr. crt.	Material anod	Conversie, %	Randament crt., %	Tensiune, V	Observații
1	Oțel inox	5,0 10,1 20,4 29,7	20,1 19,9 19,8 19,2	3,8	Anod neatacat în timpul electrolizei
2	Nichel	5,4 12,2 20,4	21,5 19,4 16,3	3,4	Anod puternic atacat
3	Grafit	4,3	8,6	4,1-5,5	Suprafața anodică blocată prin adsorbție
4	Platină	5,0	19,5	4,0	Anod atacat

Tabelul 2

INFLUENȚA BAZICITĂȚII MEDIULUI ASUPRA POTENȚIALULUI DE DEGAJARE A OXIGENULUI (DETERMINAT DIN GRAFICE)

*p*H	Potențial, V/ESC			
	Platină	Nichel	Grafit	Oțel inox
11	1,50	1,22	1,47	1,37
14	0,83	0,45	0,75	0,52

Curbele de polarizare prezentate în lucrare au fost trasate la o viteză de polarizare de 300 mV/min, cu ajutorul unei aparaturi Tacussel. În timpul determinărilor temperatura s-a menținut constantă la 25°C. Electroliza preparativă s-a efectuat în regim intensiostatic utilizând o celulă de electroliză termostatată, cu spațiile electrodice neseparate, anozii și catozii din același material și prevăzută cu agitator.

Volumul de electrolit utilizat a fost de 100 ml, concentrația inițială a (I) a fost de 80g/l, iar densitatea de curent de 1000 A/m^2. Temperatura, în acest caz, s-a menținut constantă la 30°C. Efectul electrolizei s-a urmărit prin determinarea (I) din soluție utilizând metoda de analiză cu iod și tiosulfat [1] și s-a verificat prin separarea (III) din amestecul de reacție prin extracție cu eter.

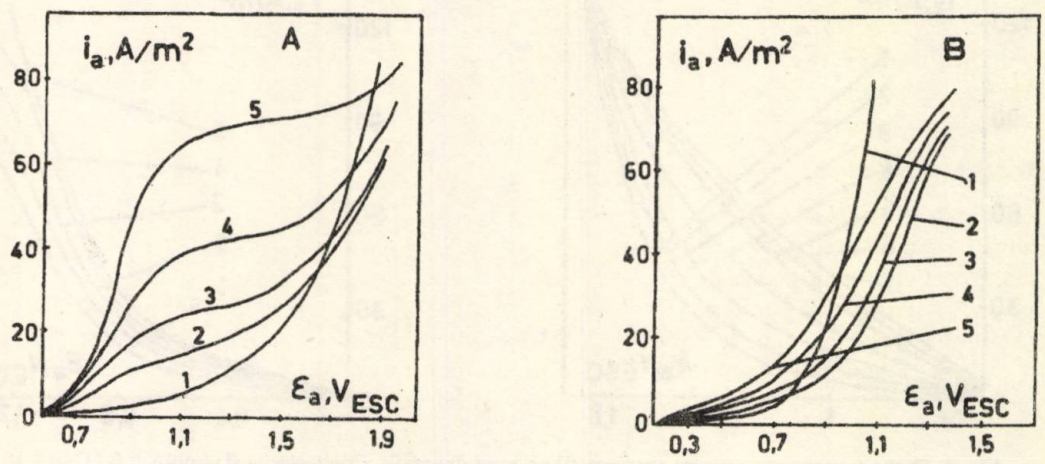


Fig. 1. Curbe de polarizare pentru oxidarea (I) pe anod din platină. Concentrația (I) [mol/L]: 0 (*1*); 3,8.10^{-3} (*2*); 7,4.10^{-3} (*3*); 16,7.10^{-3} (*4*); 28,6.10^{-3} (*5*). *p*H=11 (A); 14 (B)

Rezultate şi discuţii

Curbele de polarizare obţinute pentru fiecare din materialele anodice menţionate sunt prezentate în figurile 1-4. Condiţiile specifice fiecărei determinări experimentale sunt prezentate în textul figurilor.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele electrolizei preparative în regim intensiostatic, utilizând materialele anodice studiate, în condiţiile experimentale specificate anterior.

Din examinarea curbelor de polarizare se observă că materialul din care este confecţionat anodul are o influenţă mare asupra desfăşurării procesului de electrod, care se manifestă prin modificarea, atât a potenţialului la care are loc oxidarea, cât şi a mecanismului acestui proces.

Bazicitatea mediului de reacţie constituie, de asemenea, un factor hotărâtor pentru eficienţa electrooxidării (I). În acest sens trebuie menţionat faptul că potenţialul reacţiei de degajare a oxigenului, concurentă oxidării anodice a xantogenului, este foarte sensibil la variaţia *p*H, aşa cum rezultă din tabelul 2.

În cazul utilizării soluţiilor cu *p*H=14 (curbele B din fig. 1-4), pe toate materialele anodice studiate, oxigenul s-a degajat la potenţiale mai puţin pozitive decât în soluţiile cu *p*H=11. Aceasta face ca domeniul de potenţial pentru oxidarea substratului organic să fie destul de restrâns, limita anodică fiind sub 1 V/ESC, chiar sub 0,5 V/ESC în cazul nichelului.

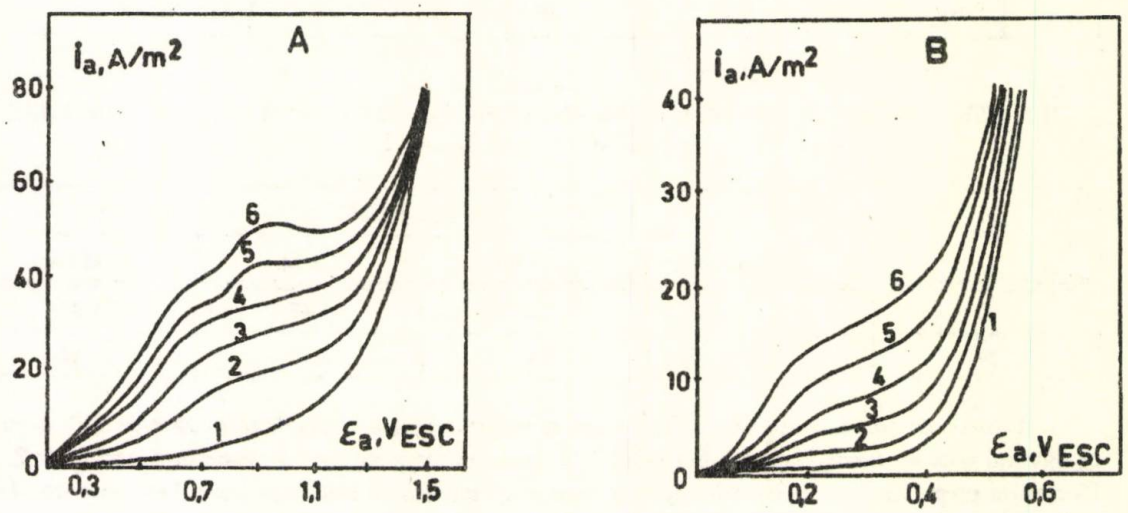


Fig. 2. Curbe de polarizare pentru oxidarea (I) pe anod din nichel. Concentraţia (I) [mol/L]: 0 (*1*); $3{,}8.10^{-3}$ (*2*); $7{,}4.10^{-3}$ (*3*); $15{,}2.10^{-3}$ (*4*); $30{,}5.10^{-3}$ (*5*); $39{,}0.10^{-3}$ (*6*). *p*H=11 (A); 14 (B)

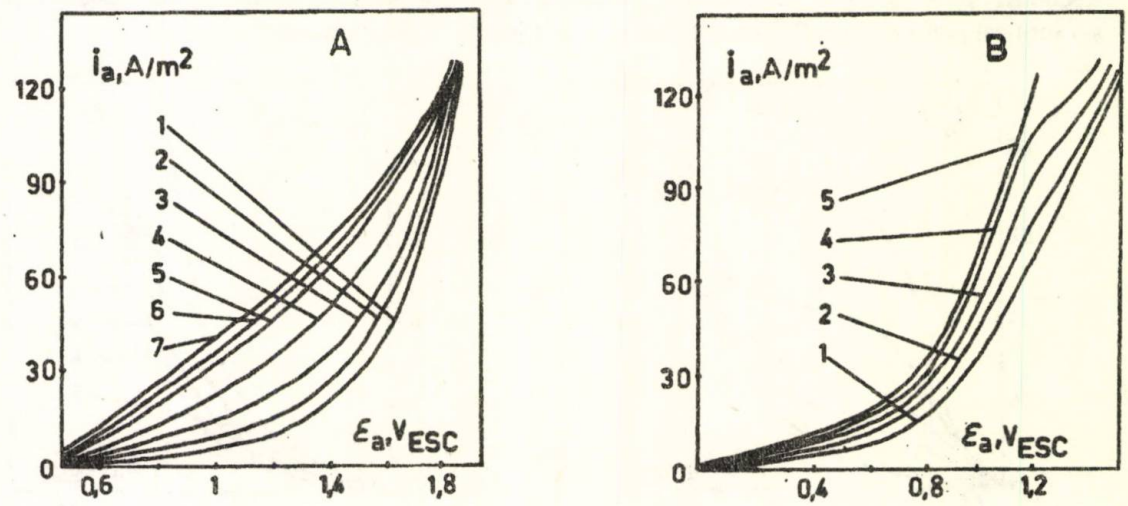


Fig. 3. Curbe de polarizare pentru oxidarea (I) pe anod din grafit. Concentraţia (I) [mol/L]: 0 (*1*); $3{,}8.10^{-3}$ (*2*); $12{,}2.10^{-3}$ (*3*); $25{,}3.10^{-3}$ (*4*); $35{,}1.10^{-3}$ (*5*) $42{,}5.10^{-3}$ (*6*); $48{,}8.10^{-3}$ (*7*). *p*H=11 (A); 14 (B)

Curenţii limită obţinuţi la adăugarea (I) în soluţia de NaOH 1M sunt mici, slab conturaţi, reacţia de oxidare a (I) decurgând practic doar concomitent cu degajarea oxigenului, fenomen bine evidenţiat mai ales în cazul grafitului (fig. 3 B). Doar în cazul anodului de nichel se observă o oarecare separare a procesului de oxidare a (I), deoarece această reacţie are loc la un potenţial foarte scăzut pe acest material (fig. 2 B), dar şi în acest caz, curenţii limită sunt mici.

Adsorbţia pe electrod, în special a (III), format prin oxidarea (I), determină tendinţa de deplasare rapidă a curbelor de polarizare trasate în prezenţa (I) spre curba de degajare a oxigenului. În cazul platinei, curba de degajare a oxigenului este deplasată chiar spre valori mai pozitive în prezenţa (I), ca urmare evidentă a adsorbţiei (I) şi (III) (fig. 1 B).

La *p*H=11 (curbele A, fig. 1-4), oxigenul se degajă la potenţiale mai pozitive decât la *p*H=14 (tabelul 2), astfel încât domeniul de potenţial accesibil pentru reacţia studiată devine sensibil mai mare. Curbele de polarizare prezintă în acest caz paliere de oxidare a (I) bine conturate, excepţie făcând curbele obţinute pe grafit, când nu rezultă paliere clare pentru oxidarea substratului organic. Curenţii limită, pe toate materialele, sunt mult mai mari decât în mediu puternic bazic.

Odată cu creşterea concentraţiei (I), curentul limită creşte, dar nu proporţional cu concentraţia; în cazul anodului de grafit se obţine chiar o plafonare a acestuia (fig. 3 A). Acest fenomen, precum şi deplasarea potenţialului de degajare a oxigenului spre valori mai pozitive, în cazul anodului de platină (fig. 1A), se datorează şi în acest caz adsorbţiei compuşilor organici prezenţi la interfaţa electrod-soluţie de electrolit, în special a produsului (III) format în urma reacţiei de electrod [1, 4, 6, 9]. Din această cauză, în sinteza preparativă cu anod din grafit, s-a recurs la utilizarea unor adaosuri de iodură de potasiu, în cantităţi foarte mici [1], sistemul redox iod-iodură acţionând ca mediator de reacţie, suprafaţa electrodului este astfel ferită de compuşii care o blochează prin transferarea în soluţie a etapei de oxidare a (I) la (III), aceasta cu atât mai mult cu cât, foarte probabil, etapa limitativă, răspunzătoare de blocarea suprafeţei, o constituie desorbţia (III) formată pe electrod.

Prin adsorbţie se explică şi fenomenul, numit de unii autori "pasivare", observat în celulele de electroliză echipate cu anozi din grafit şi catozi din oţel inoxidabil, fenomen propus a fi eliminat prin inversarea periodică a sensului curentului electric [6].

Examinând curbele de polarizare trasate pe anod din nichel (fig. 2 A), se observă apariţia a două unde de oxidare, evidenţiate la concentraţii ale xantogenatului mai mari de 3.10^{-2} M. Primul palier corespunde reacţiei de dimerizare a (I), iar al doilea palier, la potenţiale mai pozitive, este atribuit formării xantogenatului de nichel [10, 11].

Referitor la stabilitatea anozilor, trebuie menţionat faptul că platina este atacată în cursul oxidării (I) [1], acest fapt putând, de asemenea, contribui la forma deosebită a curbelor de polarizare obţinute pe acest material.

În ceea ce priveşte electrozii din oţel inoxidabil (fig. 4 A) procesul de oxidare a (I) începe la aproximativ 0,8 V/ESC şi are loc cu realizarea unor paliere de oxidare bine determinate pe curba de polarizare. După cum s-a dovedit la nivel preparativ [11, 12], stabilitatea oţelului inoxidabil este foarte bună, astfel că acesta constituie varianta optimă, dintre cele studiate, pentru realizarea anozilor.

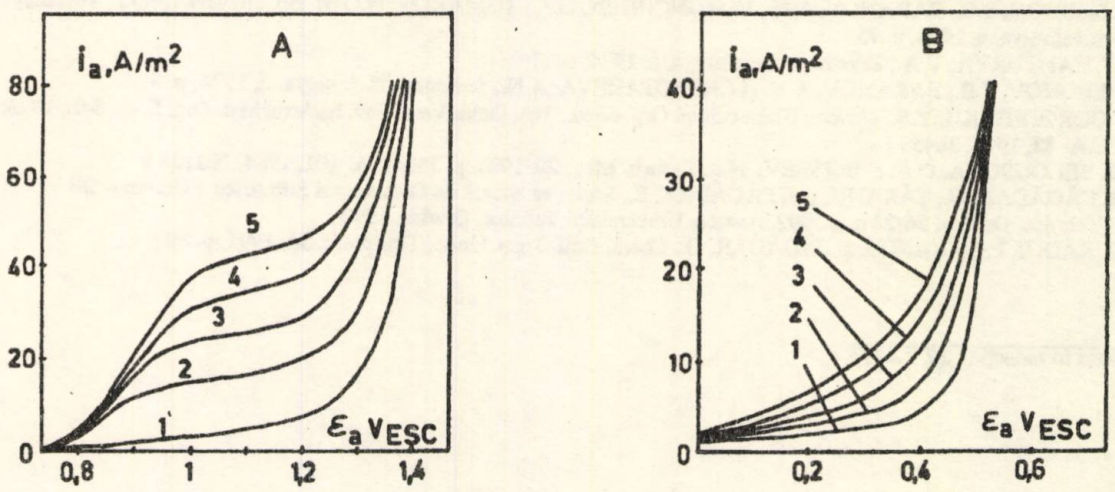


Fig. 4. Curbe de polarizare pentru oxidarea (I) pe anod din inox. Concentraţia (I) [mol/L]: 0 (*1*); $3{,}8.10^{-3}$ (*2*); $7{,}4.10^{-3}$ (*3*); $15{,}2.10^{-3}$ (*4*); $27{,}5.10^{-3}$ (*5*). *p*H=11 (A); 14 (B)

Rezultatele obţinute la nivel preparativ confirmă cele afirmate la examinarea curbelor de polarizare. Pe oţel inoxidabil, electrooxidarea (I) la (III) decurge bine, se pot obţine conversii diferite (5-30%) cu randament de curent aproape constant, iar anodul nu prezintă semne de instabilitate.

Anozii de nichel dau rezultate asemănătoare cu cei din oţel inox, dar, spre deosebire de aceştia, suprafaţa lor este foarte atacată în timpul electrolizei, aşa cum era de aşteptat din examinarea curbelor de polarizare.

În cazul utilizării unui anod de grafit, s-a observat o blocare a suprafeţei anodului, astfel că tensiunea dintre electrozi a crescut în mod semnificativ în timpul electrolizei, motiv pentru care nu s-a continuat sinteza până la conversii mai mari. Anodul de platină prezintă şi el semne vizibile de instabilitate, dar nu atât de puternice ca cel de nichel. Consideraţiile prezentate duc la concluzia că oţelul inox este materialul cel mai potrivit, dintre cele studiate, pentru construcţia anodului.

Concluzii

Din curbele de polarizare obţinute în condiţiile menţionate, rezultă că este preferabil să se supună electrolizei soluţia apoasă de xantogenat ca atare, fără adaosuri, fiind satisfăcute astfel condiţiile de bazicitate, conductibilitate şi solubilitate cerute.

Rezultatele obţinute la cele două valori de *p*H confirmă faptul că, în cursul electrolizei, randamentul de curent pentru reacţia utilă va scădea odată cu creşterea conversiei (I) la (III), datorită alcalinizării soluţiei de electrolit în urma reacţiei de degajare a hidrogenului de pe catod.

Dintre materialele anodice studiate, oţelul inoxidabil este cel mai convenabil din punctul de vedere al accesibilităţii, uşurinţei de prelucrare şi mai ales al eficienţei procesului de electrod. Faţă de oţel inoxidabil, celelalte materiale utilizate pentru confecţionarea anozilor prezintă o serie de dezavantaje. Astfel, anodul din grafit este blocat prin adsorbţia compuşilor organici, în timp ce în cazul nichelului, deşi reacţia anodică decurge la cea mai mică valoare a potenţialului, instabilitatea acestuia în soluţiile de xantogenat la polarizare anodică mare îl fac necompetitiv faţă de oţel inoxidabil.

În ceea ce priveşte platina, chiar făcând abstracţie de criteriul economic, instabilitatea ei în condiţiile de reacţie nu este recomandată ca o posibilă variantă pentru electrosinteză. Aceste consideraţii au fost confirmate şi de electroliza la scară preparativă utilizând materialele anodice menţionate.

Bibliografie

1. *** Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Urban-Schwarzenberg, Berlin, **18**, 1976, p. 712
2. HUYNH THI, O., LAMACHE, M. şi BAUER, D., Electrochim. Acta., **26**, 1981, p. 33
3. BAIZER, M.M., Organic Electrochemistry, Marcel Dekker Inc., 1973, p. 551
4. SCHUMAN, D. şi GUINARD-BATICLE, A.M., Electrochim. Acta., **28**, 1983, p. 79
5. SHVIDENCO A.A. şi BICHEVINA, H.G., Tsvetnaya metalurgya, **3**, 1974, p. 12
6. LEONOV, S.B., BARANOV, A.N., VORONCHIHIN, G.A., TUMAKOV, N.G. şi BICHEVINA, H.G., Tsvetnaya metalurgya, **4**, 1974, p. 75
7. CHANTURYA, V.A., Tsvetnaya metalurgya, **3**, 1974, p. 17
8. LEONOV, S.B., BARANOV, A.N. şi CHEBOTAREVA, A.N., Tsvetnaya metalugya, **5**, 1974, p. 3
9. GORODETSKII, Y.S., Novosti Elektrochim. Org. Soed., Tez. Dokl. Vses. Sov. Elektrochim. Org. Sod., 8-th, 1973: C.A. **82**, 1975, 36455 j
10. BELOUSOVA, O.A. şi ELISEEV, N.I., Zashch. Met., **20**, 1984, p. 786: C.A. **101**, 1984, 201125 k
11. FĂGĂDAR, G., ŢĂRANU, I. şi FĂGĂDAR, E., Sesiunea anuală de Comunicări Ştiinţifice a Universităţii Tehnice, Oradea, 26-28 mai 1992, Analele Universităţii Tehnice, Oradea, 1992
12. RĂDOI, I., ŢĂRANU I. şi FĂGĂDAR, G., Chem. Bull. Tech. Univ., Timişoara, **36**, 1991, p. 49

Intrat în redacţie : 19.V.1993

ELENA DAVID
MARIUS PECULEA

Procedeu de separare a heliului şi neonului din aer

C.Z.: 546.291/.292:66.022

The paper presents an economical method for simultaneous production of helium and neon, provided from a large air separation plant.
There are described the experimental plant results, which prove the feasibility and the advantages of the new method. The possibility of further improvements to this method is discussed.

Aerul este singura sursă pentru obţinerea tuturor gazelor rare la scară industrială, cu excepţia heliului, care poate fi extras şi din gazul natural, unde, în cele mai multe cazuri, concentraţia acestuia este considerabil mai mare decât în aer.

Extracţia heliului din gazul natural se face din coloana de purificare a combustibilului (CH_4), unde se obţine un preconcentrat de heliu (stripat cu CH_4) de circa 10%. Ca exemplu, fabrica Ostrov din Polonia prelucrează 137 000 m^3/h gaz metan, cu o concentraţie de 0,4% He şi produce 480 m^3/h He, ceea ce corespunde unei extracţii de 88%.

Procesele de extracţie a heliului din gazele naturale sunt mai mult sau mai puţin complicate, în funcţie de conţinutul de heliu din amestec. Datorită acestui fapt poate fi un mare avantaj dezvoltarea procesului de producere a heliului cât şi a neonului din purjele gazoase provenind de la fabricile de separare a aerului, care există aproape peste tot în lume. Acest proces prezintă o importanţă şi mai mare pentru ţările care nu deţin surse de gaz natural cu conţinut ridicat în heliu.

Extracţia heliului din aer se poate face din condensatorul de azot al coloanei de rectificare a aerului lichid, unde împreună cu neonul este îndepărtat prin purje [1,2] ca necondensabile pentru menţinerea unei presiuni corecte de operare.

Utilizarea procesului adsorbţiei şi condensării parţiale la temperaturi joase, permite obţinerea simultană a heliului şi neonului la o puritate ridicată [3.4].

Cercetările cu privire la adsorbţia gazelor la temperaturi joase au scos în evidenţă comportarea bună a cărbunelui activ produs de IPMP - Buzău [5] ceea ce permite utilizarea lui în procesul de separare a gazelor.

Partea experimentală

Pe baza rezultatelor experimentale obţinute pe parcursul cercetărilor [4,5] s-a realizat instalaţia experimentală de separare a amestecului He-Ne din aer cuplată direct pe purja de necondensabile a unei fabrici de oxigen tip KTK-35 a cărei schemă este prezentată în figura 1.

Fabrica de oxigen KTK-35 prelucrează 160 000-180 000 Nm^3 aer/h, iar debitul de gaz la purja de necondensabile este de 4,5-5 Nm^3 din care instalaţia experimentală prezentată în figura 1 prelucrează 2,8 Nm^3/h.

Instalaţia constă din prerăcitorul (*1*) confecţionat din ţeavă de cupru imersat în azot lichid; condensatorul pentru azot (*2*) de tip multitubular răcit la 77K; adsorberul (*3*) răcit la 77K, care conţine aproximativ 15 kg cărbune activ tip IPMP Buzău.

Ing. ELENA DAVID şi acad. MARIUS PECULEA, Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice, Râmnicu Vâlcea

Tabelul 1

COMPOZIŢIA GAZELOR (% vol.)

Componenţii	Gaz de purjă	Amestec heliu-neon
He	12,35	18,97
Ne	41,12	80.46
N2	46,22	0,25
O2	0,30	0,21

Tabelul 2

PERFORMANŢELE INSTALAŢIEI DE OBŢINERE A AMESTECULUI He-Ne

Component	Timp, min														
	0	1	4	8	12	15	19	25	30	550	560	572	575	580	590
He,%	12,35	99,49	99,49	99,49	99,49	99,49	96,15	18,97	18,97	18,97	18,97	18,97	12,85	12,30	12,30
Ne, %	41,12	-	-	-	-	-	2,38	80,46	80,46	80,46	80,46	80,46	46,50	41,10	41,10
N_2, %	46,22	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	30,25	46,28	46,28
O_2, %	0,30	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
	iniţial	separare He					separare He-Ne						saturare		

Gazul de purjă cu compoziţia prezentată în tabelul 1 şi cu un debit de 2,8 Nm^3/h intră în prerăcitorul (*1*) şi apoi în condensatorul de azot unde, la temperatura de 77K condensează azotul. După condensor debitul scade la valoarea de 2,2 Nm^3/h, diferenţa de 0,6 Nm^3/h reprezentând azotul condensat. Acesta se evacuează din instalaţie prin intermediul robinetului R9.

După condensatorul de azot compoziţia în % volumice a gazului este 31,56% N_2; ,3% O_2; 52,33% Ne; 15,71% He.

Gazul cu această compoziţie intră în adsorberul cu cărbune activ unde la 77 K are loc adsorbţia Ne şi N_2 pe cărbune. La ieşirea din adsorber se obţine heliu de 99,49%, cu un debit de 0,3 Nm^3/h, atât timp cât pe cărbune se reţine Ne şi N_2, iar presiunea indicată de manometrul M4 este constantă (0,3 at).

În momentul saturării cu Ne a cărbunelui activ debitul la ieşirea din instalaţie creşte la valoarea de 1,62 Nm^3/h. Are loc în continuare doar reţinerea N_2 pe cărbune, din instalaţia experimentală obţinându-se un amestec de He-Ne, cu compoziţia prezentată în tabelul 1, care este stocat şi îmbuteliat.

Operarea instalaţiei prezentate în figura 1 s-a materializat prin rezultatele trecute în tabelul 2 şi reprezentate în figura 2.

Din datele experimentale se pot observa distinct cele trei regimuri de funcţionare a instalaţiei:

- separarea heliului;
- separarea amestecului heliu-neon;
- regim saturat.

Raportând rezultatele la timp, separarea heliului la o concentraţie a lui de 99,49% (vol) durează 15 min, după care urmează regimul de separare a amestecului He-Ne care durează 572 min, cele două componente având concentraţia de 18,97% (vol) He, şi 80,46% (vol) Ne (tabelul 1). În intervalul celor două regimuri, azotul şi oxigenul se menţin la următoarele nivele maxime, respectiv 0,25% (vol) N_2 şi 0,21% (vol) O_2, care, după cum rezultă din tabelul 2, nu sunt reţinute pe cărbunele activ.

După 572 min cărbunele activ este complet saturat, compoziţia gazului după adsorber ajunge practic la concentraţia iniţială a gazului de purjă şi se impune regenerarea lui pentru un nou ciclu de funcţionare.

O confirmare a datelor din tabelul 2 şi figura 2 este dată de evoluţia debitului de gaz măsurat după adsorber şi care are alura din figura 3, unde, de asemenea, se pot observa distinct cele trei regimuri de funcţionare a instalaţiei.

Instalaţia prezentată în figura 1 funcţionează avantajos în domeniul obţinerii amestecului He-Ne, amestec ce a fost separat în continuare în instalaţia prezentată în figura 3.

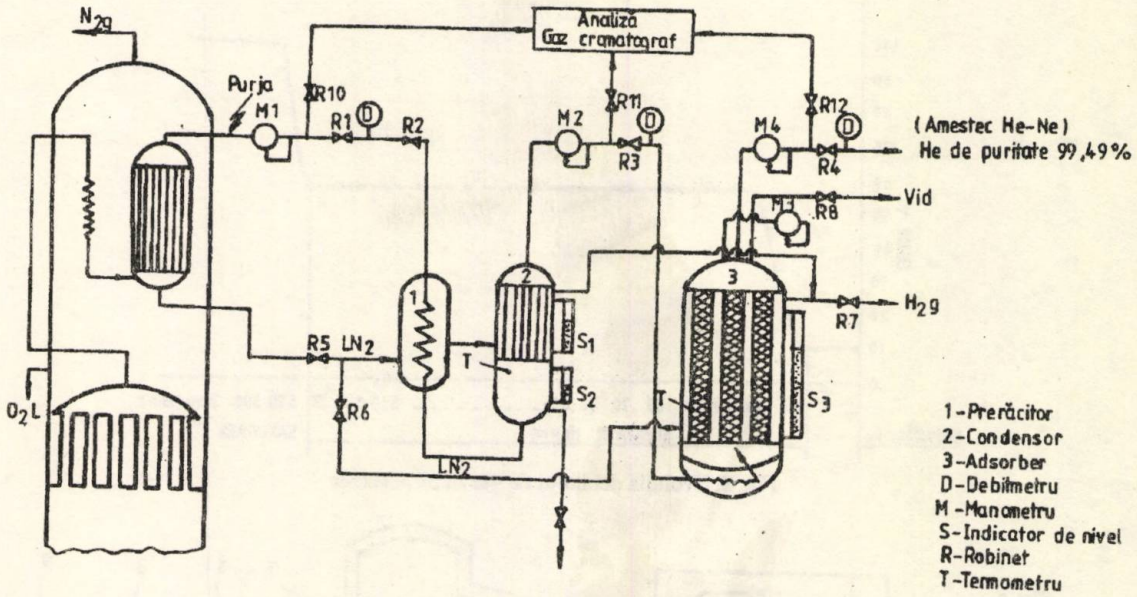


Fig. 1. Instalaţie pentru obţinerea amestecului He-Ne din aer

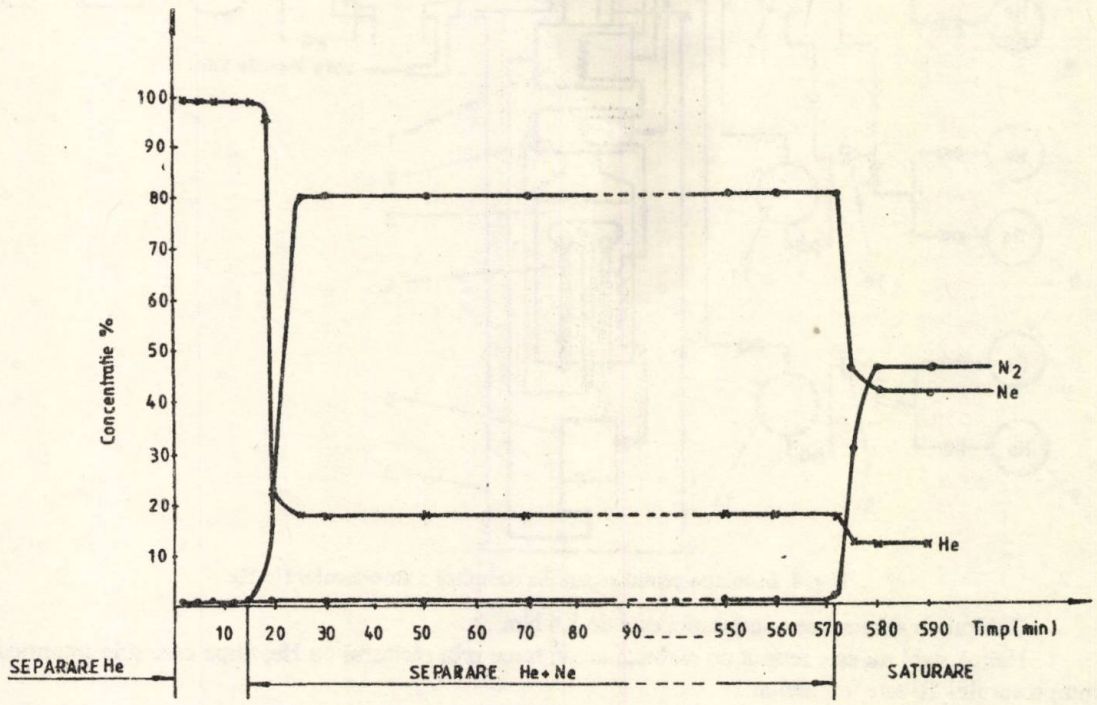


Fig. 2. Regimurile de funcţionare ale instalaţiei experimentale, reprezentată în figura 1

Separarea amestecului He-Ne în cele două componente s-a experimentat pe o instalaţie a cărei schemă este prezentată în figura 4.

Instalaţia este compusă din: răcitorul cu Ne (*1*); răcitorul cu He (*2*); incinta cu hidrogen lichid (*3*); adsorberul (*4*) executat sub forma unui fascicul din trei tuburi de cupru umplute cu cărbune activ de degazolinare tip IPMP - Buzău; separatorul (*5*); mantaua de vid (*6*); criogeneratorul (*7*); purificatorul de hidrogen (*8*); butelie sub presiune (*9*); compresor (*10*); rezervor (*11*).

După răcirea succesivă a amestecului He-Ne, în *1* şi *2*, în *3* are loc condensarea neonului şi în 5 separarea lui. Heliul cu urme de neon este purificat în adsorberul *4*, menţinut la 25 - 28 K. Frigul necesar este produs de criogeneratorul pentru lichefierea hidrogenului *7*.

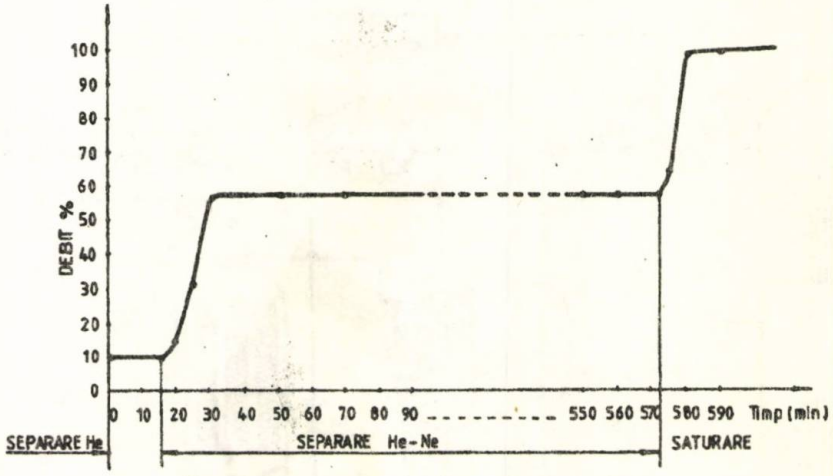


Fig. 3. Evoluția debitului de gaz după adsorber

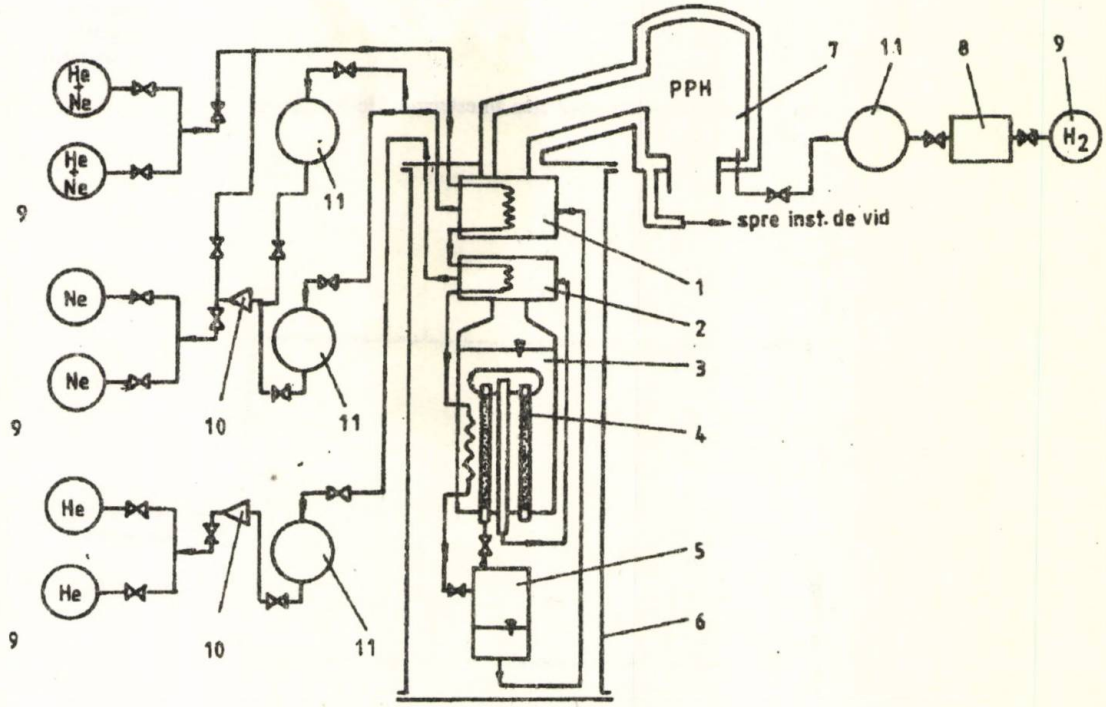


Fig. 4. Instalație pentru separarea completă a amestecului He-Ne

Debitul de alimentare a instalației este de 1,6 Nm^3/h.

Heliul, care nu este reținut pe cărbune activ, trece prin răcitorul cu He, după care prin intermediul compresorului *10* este îmbuteliat.

Neonul extras din separatorul *5*, trece prin răcitorul *1*, apoi cu ajutorul compresorului *10* este îmbuteliat.

Din punct de vedere constructiv, instalația se caracterizează printr-o execuție compactă.

Se obține heliu de puritate > 99,9% (vol) cu un coeficient de extracție > 0,85 și neon de puritate > 99,9% (vol) cu un coeficient de extracție > 0,90.

Tehnologii de separare

Experiența câștigată pe cele două instalații, ale căror scheme sunt prezentate în figurile 1 și 4, permite ca prin cuplarea lor să se realizeze o tehnologie de separare a He și Ne din aer, în conformitate cu schema din figura 5.

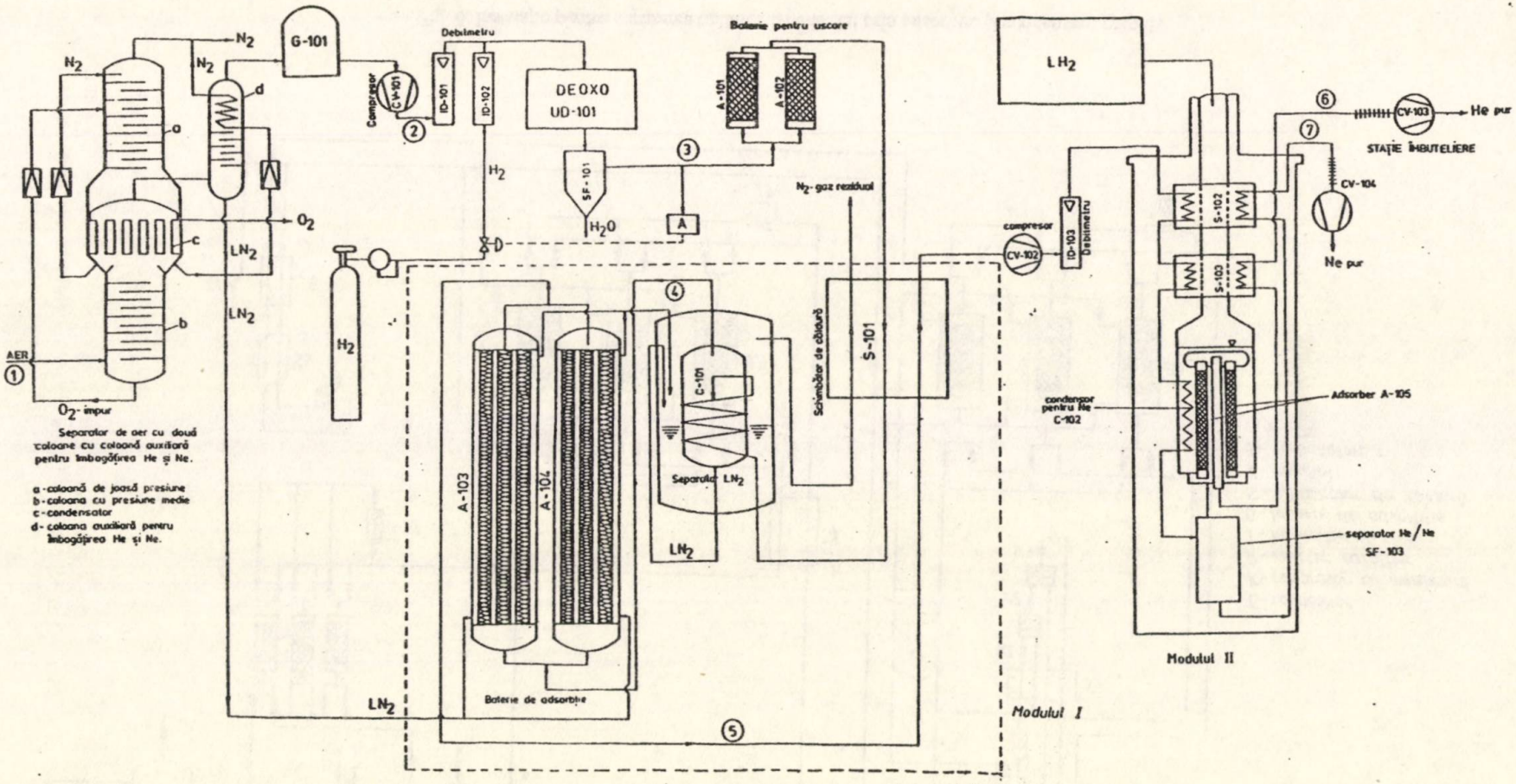


Fig. 5. Instalație pentru separarea heliului și neonului din aer

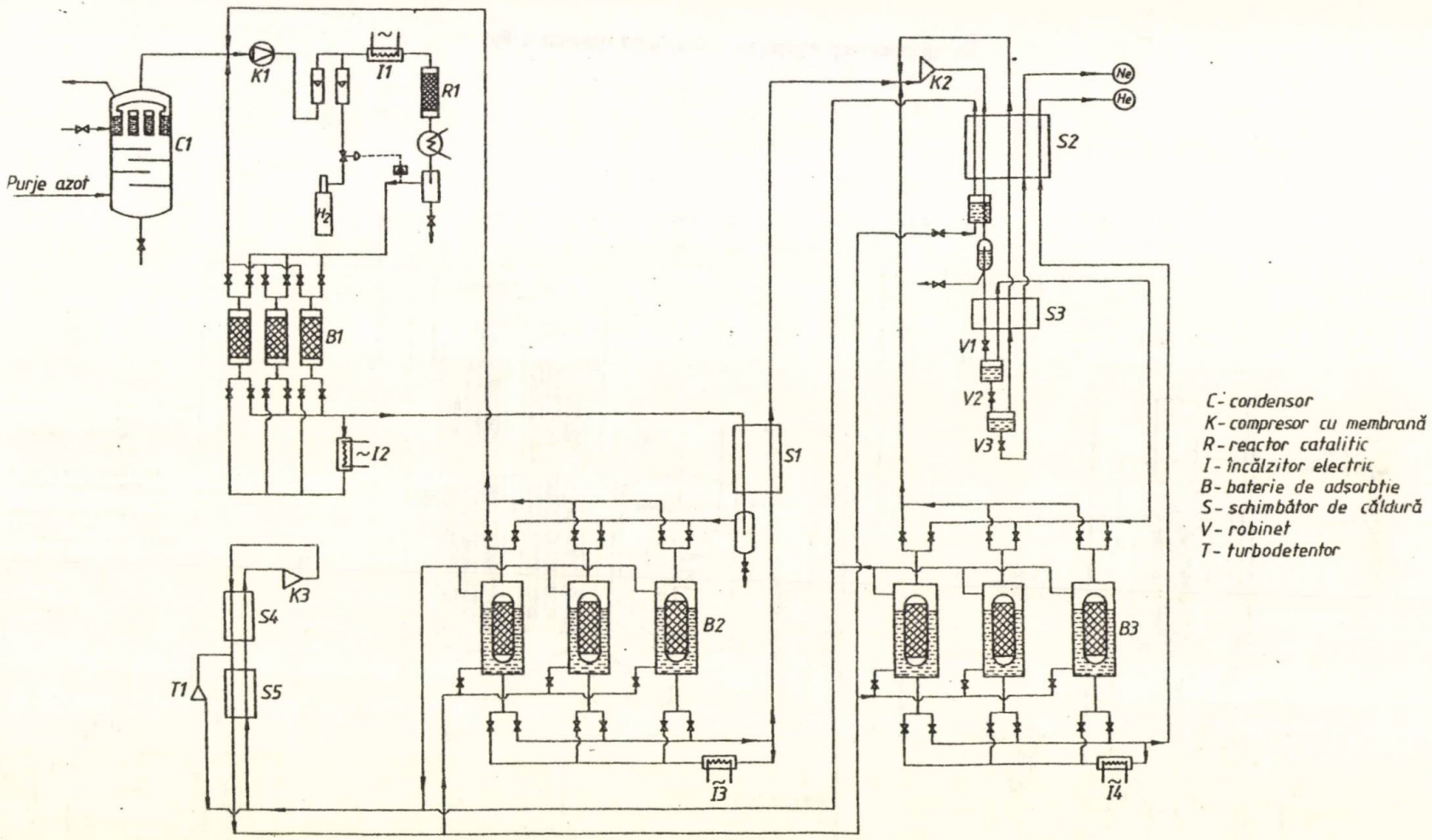


Fig. 6. Instalație pentru separarea heliului și neonului prin adsorbție și condensare parțială

Tehnologia propusă se bazează pe existenţa unei instalaţii de tipul KTK-35, sau una similară şi prezintă următorul flux al procesului de separare.

Gazul de purjă cu compoziţia dată în tabelul 1 este prelucrat în instalaţia de obţinere a amestecului He-Ne-modulul I din schema tehnologică a instalaţiei prezentată în figura 5.

Acesta este trecut în gazometrul uscat G-101, de unde este preluat de compresorul CV-101 şi introdus prin indicatorul de debit ID-101 în unitatea Deoxo UD-101 unde are loc îndepărtarea oxigenului prin reacţia cu hidrogenul cu formare de apă, reacţie catalizată de către un catalizator pe bază de paladiu. Hidrogenul este dozat în mod controlat conform reacţiei stoichiometrice cu oxigenul prin intermediul indicatorului de debit ID-102, iar eventuala prezenţă a sa în fluxul de gaz la ieşirea din unitatea Deoxo este semnalată de un instrument de analiză A. Din unitatea Deoxo, gazul intră în separatorul de fază SF-101, de unde se extrage apa şi apoi trece prin bateria de uscare A-101; A-102 pentru reţinerea urmelor de apă. În continuare trece în schimbătorul de căldură în contracurent S-101, unde se răceşte la temperatura de aproximativ 283 K.

Răcirea în S-101 este realizată de vaporii de azot cu o temperatură de aproximativ 103 K, care provin din separatorul de azot lichid (LN_2) şi de către amestecul He-Ne, care iese din bateria de adsorbţie A-103, A-104. Din schimbătorul de căldură S-101, gazul răcit la aproximativ 283 K trece în condensatorul C-101, unde are loc condensarea parţială a azotului la 77 K, iar apoi intră în bateria de adsorbţie formată din două adsorbere A-103, A-104, care conţin cărbune activ de degazolinare IPMP-Buzău şi sunt menţinute la temperatura azotului lichid (77 K). Are loc reţinerea azotului şi neonului pentru o perioadă de timp care este în funcţie de dimensiunile adsorberului, deci de cantitatea de cărbune activ ce o conţine şi de debitul de gaz care circulă prin unitatea de adsorbţie. Adsorberele funcţionează alternativ după un program de funcţionare în regim de adsorbţie şi apoi de regenerare a cărbunelui activ, dictat de condiţiile menţionate.

Fluxul de gaz care iese din bateria de adsorbţie conţine în % vol., 18,97% He şi 80,46% Ne şi se prelucrează în continuare în modulul II de separare a amestecului He-Ne.

Amestecul He-Ne este preluat de compresorul CV-102 este introdus cu un debit cunoscut, ID-103, succesiv prin schimbătoarele în contracurent cu Ne pur, S-102, şi cu He pur, S-103.

Amestecul He-Ne prerăcit intră în condensatorul C-102, menţinut la o temperatură sub 30 K, unde are loc condensarea parţială a neonului.

Pentru a împiedica îngheţarea neonului se menţine hidrogenul la o presiune de minim 3,2 bari, valoare la care se asigură 25 K.

Neonul condensat se separă în separatorul de fază He-Ne SF-103, prerăceşte amestecul He-Ne în S-102, după care prin compresorul CV-104 se poate îmbutelia.

Din separatorul SF-103, heliul şi neonul necondensat trec în adsorberul A-105 menţinut la o temperatură sub 30 K, care conţine cărbune activ de degazolinare-IPMP-Buzău, unde are loc reţinerea neonului.

Heliul nu este reţinut pe cărbunele activ şi trece prin schimbătorul de căldură în contracurent S-103, după care prin intermediul compresorului CV-103 poate fi îmbuteliat.

O variantă tehnologică caracterizată printr-o operare continuă şi limitată criogenic la temperatura azotului lichid, este prezentată în schema din figura 6.

În acest proces, gazul de purjă cu compoziţia dată în tabelul 1 este comprimat în K1, i se introduce hidrogen în proporţie stoichiometrică, astfel că oxigenul este ars catalitic la apă în reactorul R1, după ce în prealabil a fost încălzit în încălzitorul I1. Apa formată este condensată şi eliminată, după care gazul este uscat în bateria de adsorbţie B1, prevăzută şi cu un circuit propriu pentru regenerare.

După eliminarea oxigenului începe practic separarea heliului şi neonului. Curentul de gaz este răcit în schimbătorul de căldură S1, se separă partea condensată de azot, după care în bateria de adsorbere B2, operată la temperatura azotului lichid, se realizează adsorbţia azotului din amestec, produsul rezultat fiind un amestec de heliu şi neon. Bateria B2 este şi ea prevăzută cu un circuit propriu pentru regenerare.

Extracţia azotului şi oxigenului din gazul de purjă formează prima fază în procesul de separare a heliului şi neonului. Faza a doua este separarea heliului şi a neonului din amestecul He-Ne rezultat din prima fază de separare.

Amestecul He-Ne, cu o compoziţie de circa 19% He şi 81% Ne este comprimat, de această dată, la o presiune ridicată, cu un compresor multietajat K2, răcit succesiv în schimbătoarele de căldură S2 şi S3 şi destins succesiv în robineţii V1, V2 şi V3, separându-se prin vaporizare la echilibru în heliu brut şi neon. Heliul brut este trecut în ultima instalaţie pentru purificare, iar neonul se extrage şi se îmbuteliază.

Purificarea finală a heliului se realizează prin adsorbție la temperatura azotului lichid, în bateria de adsorbție B3, prevăzută și ea cu un circuit propriu pentru regenerare. După recuperarea frigului în schimbătorul S2, heliul pur se îmbuteliază.

Bateriile de adsorbție B, pentru o funcționare continuă, sunt prevăzute cu 3 elemente: unul activ, unul în regenerare cu gaz curat și încălzit și unul în curs de răcire cu gaz curat și rece.

Pentru răcirea bateriilor de adsorbție și prerăcirea amestecului de He-Ne după schimbătorul S1 se poate folosi direct azot lichid, provenit din instalația de distilare a aerului, sau să se utilizeze o instalație criogenică independentă cu azot, funcționând în circuit închis cum este prevăzută în figura 6 și care este formată dintr-un compresor de înaltă presiune K3, două schimbătoare de căldură S4 și S5 și un turbodetentor T1. Azotul lichid se obține direct în fiecare element al bateriilor de adsorbție. Vaporii de azot produși la răcirea adsorberelor sunt aspirați de compresorul K3 și reintroduși în circuit. Instalația criogenică independentă prezintă două avantaje: o mare flexibilitate în operare și nu reduce capacitatea de producție a instalației de distilare a aerului.

Concluzii

Rezultatele obținute prin cercetările efectuate cu privire la adsorbția gazelor și a condensării parțiale la temperaturi joase, au permis realizarea instalației experimentale cuplată direct pe purja de necondensabile a unei fabrici de oxigen - tip KTK - 35, care produce un amestec He-Ne și a unei instalații operată la temperaturi sub 30 K, cu care s-a obținut heliu de puritate > 99,9% și neon de puritate 99,9% (vol).

Prin cuplarea celor două instalații experimentale la o instalație de producere a oxigenului s-a obținut o instalație pentru separarea He și Ne din aer.

Se prezintă și o variantă tehnologică, care poate fi operată continuu și care nu depășește nivelul de temperatură minimă a azotului lichid, variantă a cărei schemă este prezentată în figura 6 și pe care autorii o recomandă.

Bibliografie

1. FASTOVSKI, V.G., ROVINSKI, A.E. și PETROVSKI, U.V., Inertniye gasi atomizdat, Moscova, 1972
2. GOLOVOKO, G.A., Ustanovski Dlaya Proizvodstva Gazov Mashinostroe Leningrad, 1974, Kriogennoye Proizodstvo Inernia Gazov Mashinostroeniye Leningrad, 1983
3. LEYARVSKI, E.I., GEORGIEV, J.K. și NICOLOV, B.V., Cryogenics, **26**, 1986, p. 431
4. STAMATESCU, C.,PECULEA, M., PORNEALĂ, S., RADCENCO, V. și BARBU, H., Criogenie tehnică, București, 1982
5. BONCIU, E. și STANCIU, V., Determinarea performanțelor de adsorbție a cărbunilor activi la temperaturi joase. Studii și cercetări de fizică, nr. 6, 1983

Intrat în redacție: 27 X 1994

DUMITRU DOBRINESCU
CORNEL PĂTRAȘCU

Schimbătoare de căldură cu tuburi spirale

C.Z.: 536.27

The constructive-functional and multiple advantages of the recent "heliflow heat exchangers", which are in fact exchangers with "spiral tubed" - are presented. A detailed method for technological sizing up is proposed, the coil geometry, thermal and hydrodynamic aspects included and, in the end the main results got in designing a liquid-liquid heat exchanger, having spiral tubes as per the proposed method - are given.

Majoritatea schimbătoarelor de căldură utilizate în prezent în industria chimică și petrochimică sunt de tipul cu fascicul tubular în manta, cu tuburi drepte și cap mobil, sau cu tuburi U.

Dintre numeroasele tipuri de schimbătoare de căldură, foarte mult utilizate în SUA în ultimii ani, sunt schimbătoarele de căldură cu plăci [1], care ar trebui numite cu plăci plane. Ele prezintă marele avantaj că aria de transfer de căldură este ușor de modificat. Un alt tip de schimbătoare de căldură cunoscute sunt cele spirale [2], care ar trebui numite cu plăci spirale. Ele se fabrică și în prezent, dar nu se utilizează prea mult. În urmă cu câțiva ani a apărut un nou tip de schimbătoare de căldură cu tuburi elicoidale (în spațiu) [3], a căror utilizare însă nu s-a extins. Ele constau dintr-o manta cilindrică simplă, în care sunt introduse mai multe serpentine elicoidale de aceeași înălțime și de diametru din ce în ce mai mic, plasate una în interiorul celeilalte, capetele tuburilor fiind racordate la cutia de distribuție și respectiv la cea de colectare. Aceste aparate sunt compacte și permit dilatarea tuburilor, dar serpentinele nu lucrează uniform. Serpentina exterioară are lungime maximă, deci arie de transfer maximă, dar debitul de fluid corespunzător este minim (pentru același pas al spirelor). Au fost imaginate și schimbătoare de căldură cu tuburi sinusoidale (în plan).

Recent în SUA s-a pus accent pe fabricarea unui nou tip de aparate de schimb de căldură "heliflow heat exchangers" [4,5], care ar trebui numite cu tuburi spirale (în plan).

Pentru că acest nou tip de schimbătoare de căldură cu tuburi spirale nu este suficient de cunoscut, dar prezintă numeroase avantaje și are mari șanse de a se utiliza pe scară largă, în această lucrare se prezintă aspectele lor constructiv-funcționale și se propune o metodă de dimensionare tehnologică.

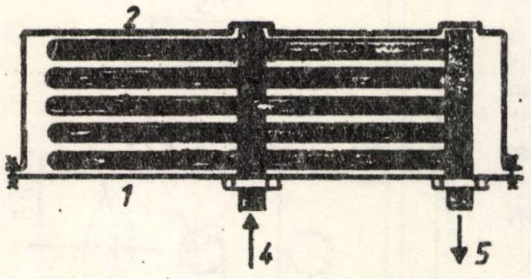


Fig. 1.

Aspecte constructiv-funcționale

În principiu un schimbător de căldură cu tuburi spirale (fig. 1) constă dintr-o placă de bază *1*, la care sunt racordate intrările și ieșirile celor două fluide și un capac demontabil *2*, sub care este plasat fasciculul de tuburi spirale *3*. Dacă este necesar, sistemul se izolează termic.

Prof. dr. DUMITRU DOBRINESCU și ing. CORNEL PĂTRAȘCU, Universitatea Petrol și Gaze Ploiești, Catedra de Inginerie Chimică și Petrochimică

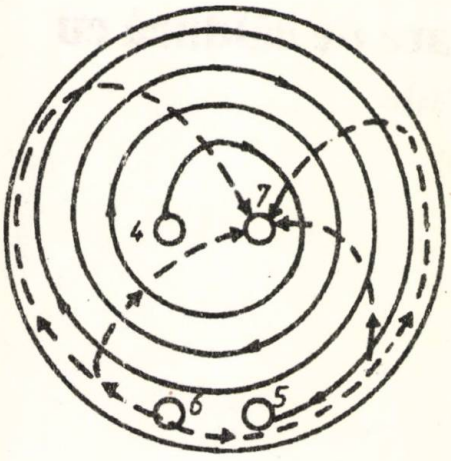


Fig. 2.

În figura 2 este redată o secțiune orizontală prin aparat. Fluidul, care trebuie să circule prin tuburi, intră din exterior în camera de distribuție cilindrică *4*, pătrunde apoi în paralel în mai multe tuburi în spirală identice, ajunge în final în camera de colectare cilindrică *5* și este evacuat în exterior. Fluidul, care trebuie să circule prin manta (carcasă), intră în aparat prin racordul simplu periferic *6*, circulă în principiu transversal pe tuburi (radial) și este evacuat prin racordul simplu central *7*. Sensurile de curgere a celor două fluide s-ar putea și inversa. Aria de transfer de căldură a aparatului este reprezentată de aria exterioară a tuturor tuburilor spirale din fascicul. Schimbul de căldură se realizează în contracurent încrucișat, un fluid circulând de la centru spre periferie, iar celălalt fluid de la periferie spre centru. Numărul de încrucișări, cu temperaturi diferite ale ambelor fluide, este egal cu numărul de spire ale unui tub spiral.

Diferența medie de temperatură dintre fluide, la schimbul de căldură în contracurent încrucișat, pentru un număr relativ mare de încrucișări, este foarte apropiată de diferența medie de temperatură pentru contracurent simplu. Secțiunea de curgere pentru fluidul din tuburi este constantă și se fixează prin alegerea diametrului interior al tuburilor și numărul de tuburi spirale în paralel (numărul de serpentine), astfel ca viteza fluidului să prezinte un compromis între transferul de căldură și căderea de presiune. Curgerea în spirală prezintă o turbulență mai mare decât curgerea printr-un tub drept. Lungimea unui tub (a unei serpentine) este determinată de aria de transfer necesară. La periferia fasciculului este un spațiu destul de larg, astfel ca fluidul din manta să se distribuie pe întreaga circumferință. Acest fluid nu poate ocoli fasciculul pe deasupra sau pe dedesubt, pentru că distanțele dintre fascicul și placa de bază, respectiv dintre fascicul și capac, sunt foarte mici. Fluidul este obligat să circule printre tuburi, radial, de la periferie spre centru. Există și curgeri secundare dar neglijabile. La curgerea transversală a fluidului din manta peste fasciculul de tuburi, secțiunea de curgere este dublu variabilă (lungime variabilă a spirelor și prezența sau absența tuburilor din calea fluidului). Se lucrează obișnuit cu viteza fluidului în secțiunea minimă de curgere, pentru o spiră medie. Această variație a secțiunii de curgere provoacă o turbulență accentuată, care duce la un transfer de căldură bun, chiar pentru o viteză relativ mică a fluidului.

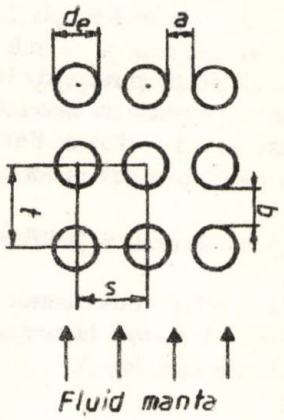


Fig. 3.

În figura 3 este redată amplasarea tuburilor în fascicul. Se constată că așezarea este în dreptunghi, pasul spirelor "t" fiind mai mare decât pasul serpentinelor "s". Se utilizează tuburi cu diametrul exterior până la 20 mm, distanța liberă dintre spire fiind obișnuită b=8 mm, iar distanța liberă dintre serpentine a≥2mm. Această distanță dintre tuburi fiind atât de mică, capetele tuburilor nu se pot suda la camerele de distribuție sau colectare pe o singură linie (generatoare). Se utilizează o sudare a tuburilor în zig-zag așa cum se redă în figura 4. La schimbătoarele de căldură prezentate se utilizează tuburi cu conductivitate termică mare, din cupru, alamă sau aluminiu, respectiv tuburi din oțel carbon sau oțeluri aliate. Ariile de transfer de căldură sunt de ordinul unităților sau zecilor de m^2. În unele cazuri, pentru majorarea coeficientului de transfer termic convectiv exterior, se pot utiliza tuburi cu aripioare joase.

La manta există dopuri de evacuare a aerului și respectiv a lichidului. În tabelul 1 sunt prezentate câteva tipuri constructive de schimbătoare de căldură cu tuburi spirale [5]. Principalele avantaje ale schimbătoarelor de căldură cu tuburi spirale sunt următoarele:

- au o construcție simplă și compactă, deci gabarite reduse;
- pot fi amplasate atât orizontal, cât și vertical;
- tuburile pot prelua ușor dilatările și contracțiile;
- se montează și se demontează foarte ușor;
- fasciculul de tuburi poate fi scos cu ușurință din manta;

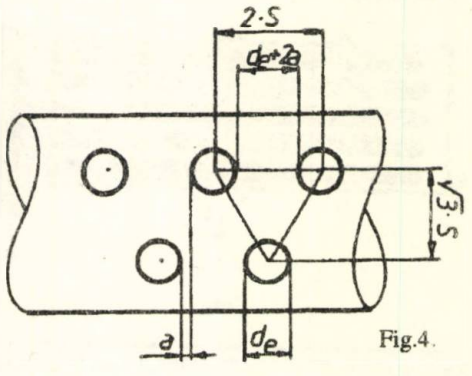


Fig.4.

Tabelul 1

TIPURI CONSTRUCTIVE DE APARATE

Tip aparat	1	2	3
Număr tuburi spirale	10	36	45
Lungime tub, m	4,63	8,95	16,94
Diametru exterior tub, mm	19	16	19
Arie de transfer, m^2	2,76	16,2	45,5
Spaţiu liber între spire, mm	8	8	8
Spaţiu liber între serpentine, mm	6	2	3
Diametru exterior carcasă, m	0,683	0,800	1,143
Înălţime exterioară carcasă, m	0,270	0,665	1,016

- tuburile fiind plasate în dreptunghi, fasciculul poate fi spălat cu jet de apă;
- turbulenţele accentuate din manta şi tuburi duc la valori mari ale coeficientului global de transfer de căldură;
- diferenţa medie de temperatură dintre fluide este foarte apropiată de diferenţa medie de temperatură pentru contracurent simplu;
- pot suporta, în special în tuburi, presiuni foarte mari (sute de bar);
- se pot utiliza pentru lichide sau gaze, fără sau cu schimbare de stare de agregare;
- se utilizează atât în domeniul temperaturilor ridicate, cât şi în domeniul temperaturilor joase.

Aceste avantaje pot duce la o extindere însemnată a utilizării acestor noi schimbătoare de căldură, cu tuburi spirale.

Pentru că geometria serpentinelor în spirală nu este prea cunoscută, în continuare se prezintă noţiunile şi relaţiile de bază necesare în calcul.

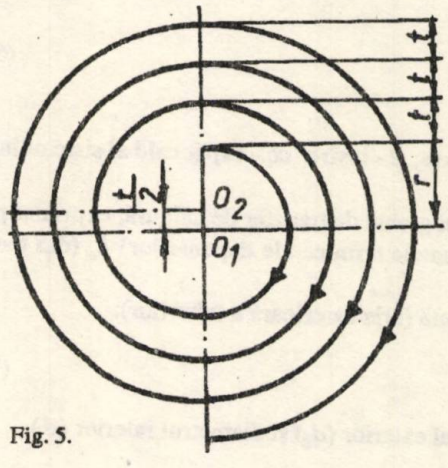


Fig. 5.

În figura 5 este reprezentată o spirală cu un număr impar de semispire, această spirală fiind în fond axa tubului. Toate semispirele sunt semicercuri, cele impare din dreapta având centrul în O_1, iar cele pare din stânga având centrul în O_2. Raza primei semispire (la interior) este "*r*" şi pasul spirelor "*t*", iar între cele două centre distanţa este t/2.

Raza unei semispire impare se exprimă prin relaţia:

$$r+(n\text{-}1).t \qquad (1)$$

în care "*n*" este numărul spirei (pentru n=1 rezultă r, pentru n=2 rezultă $r+t$ etc).

Raza unei semispire pare se exprimă prin relaţia:

$$r+\frac{2n-1}{2}t \qquad (2)$$

(pentru n=1 rezultă $r+t/2$, pentru n=2 rezultă $r+3t/2$ etc).

Dacă se notează numărul total de spire întregi cu n_s, rezultă lungimea totală corespunzătoare a spiralei:

$$L=\pi\sum_{n=1}^{n_s}[r+\langle n-1\rangle t]+\pi\sum_{n=1}^{n_s}\left[r+\frac{2n-1}{2}t\right]=2\pi r\cdot n_s+\pi\cdot t\left[\sum_{n=1}^{n_s}\langle n-1\rangle+\sum_{n=1}^{n_s}\frac{2n-1}{2}\right]=$$

$$2\pi r \cdot n_s + \pi \cdot t\left[\frac{n_s(n_s-1)}{2} + \frac{n_s^2}{2}\right]$$

$$L = 2\pi r \cdot n_s + \pi \cdot t\left(n_s^2 - \frac{n_s}{2}\right) \tag{3}$$

Pentru aflarea numărului de spire corespunzătoare unui tub de lungime dată (necesară) se utilizează ecuația de gradul doi în n_s:

$$\pi \cdot t \cdot n_s^2 + (2 \cdot \pi \cdot r - \frac{\pi \cdot t}{2}) \cdot n_s - L = 0 \tag{4}$$

La schimbătoarele de căldură cu tuburi spirale se utilizează în general un număr impar de semispire, deci n_s spire întregi, plus semispira impară din spira următoare n_s+1.

Metodă de dimensionare tehnologică

Se prezintă sistematic o metodă de proiectare a schimbătoarelor de căldură cu tuburi spirale, cu toate relațiile de calcul necesare și cu indicațiile de aplicare corespunzătoare. Ea se referă la schimbul de căldură lichid-lichid, care este frecvent întâlnit în practică, dar poate fi ușor adaptată și pentru alte schimburi de căldură.

Pe baza datelor inițiale de proiectare, se începe cu bilanțul termic, aplicându-se pentru ambele fluide relația:

$$Q = G_m.c.\Delta t \tag{5}$$

Se urmărește stabilirea fluxului termic (puterea termică) schimbat între fluide și a debitului sau a temperaturii finale pentru unul dintre fluide (valoare nedată în tema de proiectare).

Pentru cele două fluide, la temperaturile medii aritmetice corespunzătoare, se stabilesc proprietățile fizice necesare în calcul: ρ - densitatea, c-căldura specifică, λ - conductivitatea termică și μ - viscozitatea dinamică. Aceste proprietăți fizice ale fluidelor ar putea fi luate și la temperaturile calorice corespunzătoare [6], care obișnuit sunt puțin mai mici decât temperaturile medii aritmetice.

Se alege trecerea fluidelor prin tuburi de la centru spre periferie, respectiv prin manta de la periferie spre centru (global contracurent). Prin manta, secțiunea de curgere fiind mai mare, se preferă trecerea fluidului cu debit mai mare și cu proprietăți termice favorabile.

Inițial se calculează diferența medie de temperatură dintre fluide pentru schimb de căldură în contracurent simplu:

$$\begin{array}{ccc} t_{c2} & \longleftarrow & t_{c1} \\ t_{r1} & & t_{r2} \\ \Delta t_{cr} & \longrightarrow & \Delta t_{cc} \end{array} \qquad \Delta t = \frac{\Delta t_{cc} - \Delta t_{cr}}{\ln\frac{\Delta t_{cc}}{\Delta c_{cr}}} \tag{6}$$

Indicii reprezintă: *c* - fluid cald; *r* - fluid rece; *1* - intrare; *2* - ieșire; *cc* - capăt cald al sistemului; *cr* - capătul rece al sistemului.

Se presupune, iar în final va trebui verificat, coeficientul global de transfer de căldură, exprimat pe unitatea de arie exterioară (luându-se în considerație și rezistențele termice ale depunerilor) k_e (din date practice; de ordinul sutelor de W/m^2 °C).

Rezultă, în continuare, aria necesară de transfer de căldură (aria exterioară a tuburilor):

$$A_e = \frac{Q}{k_{ed} \cdot \Delta t} \tag{7}$$

Se aleg tuburile, în ceea ce privește materialul, diametrul exterior (d_e) și diametrul interior (d_i).

Viteza fluidului din tuburi este dată de relația:

$$W = \frac{G_m \cdot 4}{\rho \cdot n_t \cdot \pi \cdot d_i^2} \tag{8}$$

în care n_t este numărul total de tuburi spirale. Acesta se stabilește prin încercări, astfel ca w să aibă o valoare în jurul a 1,5 m/s (pentru lichide).

Lungimea necesară a unui tub spiral va fi:

$$L = \frac{A_e}{n_t \cdot \pi \cdot d_e} \tag{9}$$

Se admite diametrul semispirei inițiale interioare (respectiv raza *r*), astfel încât să existe loc suficient pentru amplasarea camerei de distribuție pentru fluidul din tuburi și a recordului pentru evacuarea fluidului din manta, și pasul spirelor t (respectiv spațiul liber dintre spire *b*).

Cu ajutorul ecuației (4) se calculează numărul de spire necesar pentru un tub spiral n_s (una dintre rădăcini este negativă, deci imposibilă). Este de preferat să se admită un număr întreg de spire, plus o semispiră, în jurul valorii rezultate din ecuație, deci $n_s=x+0,5$ (x fiind un număr întreg).

Pentru că s-a schimbat puțin n_s față de valoarea rezultată din ecuație, este necesar să se recalculeze L, A_e. Δt (pentru contracurent încrucișat) și k_e.

Lungimea corectă a unui tub spiral este:

$$L = L' + L'' \tag{10}$$

Lungimea celor *x* spire întregi (L') se calculează cu relația (3), iar lungimea semispirei inițiale din spira x+1 (L'') se calculează cu relația:

$$L'' = \pi(r+x.t) \tag{11}$$

Diametrul exterior al tuburilor spirale (pe axă) este $2L''/\pi$, deci carcasa (mantaua) schimbătorului de căldură trebuie să aibă la interior diametrul aproximativ egal cu valoarea rezultată, plus diametrul tubului, plus un spațiu liber periferic în jurul a 100...150 mm.

Aria de transfer de căldură corectată este:

$$A_e = n_t.\pi.d_e.L$$

Diferența medie de temperatură dintre fluide, la schimbul de căldură în contracurent încrucișat, se calculează cu relația [6]:

$$\Delta t = \frac{\pm\Delta t_{int}}{N \cdot \ln \dfrac{1}{1 + \dfrac{\Delta t_{int}}{\Delta t_{ext}} \cdot \ln \dfrac{\Delta t_{int} - \Delta t_{ext}}{\Delta t_{int} - \Delta t_{ext}\,(\Delta t_{cr}/\Delta t_{cc})\;(1/N)}}} \tag{12}$$

Semnul plus sau minus se ia astfel încât Δt să fie pozitiv. Δt_{int} reprezintă variația temperaturii fluidului din interiorul tuburilor, iar Δt_{ext} variația temperaturii fluidului din exteriorul tuburilor (din manta). Δt_{cr} și Δt_{cc} au fost definite anterior. N reprezintă numărul de încrucișări cu temperaturi diferite ale ambelor fluide și este egal cu $n_s=x+0,5$. Pentru un număr relativ mare de încrucișări, Δt mediu la contracurent încrucișat este foarte apropiat de Δt mediu la contracurent simplu, utilizat anterior.

Coeficientul global de transfer de căldură corectat rezultă din relația:

$$k_e = \frac{Q}{A_e \cdot \Delta t}$$

Se admite distanța liberă dintre tuburile spirale (serpentine) "*a*" și se calculează înălțimea ocupată de fasciculul de tuburi, deci înălțimea interioară a carcasei:

$$H = n_t(d_e+a) \tag{13}$$

Pe baza celor menționate s-a stabilit geometria schimbătorului de căldură și se trece în continuare la verificarea coeficientului global de transfer de căldură, fiind necesare valorile coeficienților de convecție, pentru fluidul interior (α_i) și cel exterior (α_e).

Pentru $Re>10^4$, α_i se poate calcula cu una dintre următoarele două relații [6,7]:

$$Nu = 0,021 \cdot Re^{0,85} \cdot Pr^{0,4} \left(\frac{d_i}{D_s}\right)^{0,1} \tag{14}$$

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \left(1 + 3,54\frac{d_i}{D_s}\right) \tag{15}$$

D_s este diametrul mediu al spirelor (pe axă), care se stabileşte cu relaţia:

$$D_s = 2 \cdot (r + \frac{2n-1}{2} \cdot t) \tag{16}$$

(de exemplu, pentru 9,5 spire=19 semispire, medie este semispira 10, deci, cea pară din spira n=5).

Criteriile de similitudine Reynolds, Prandtl şi Nusselt au expresiile:

$$Re = \frac{d_i \cdot w \cdot \rho}{\mu} \tag{17}$$

$$Pr = \frac{c \cdot \mu}{\lambda} \tag{18}$$

$$Nu = \frac{\alpha_i \cdot d_i}{\lambda} \tag{19}$$

Dacă se aplică ambele relaţii pentru α_i, dintre valorile obţinute se utilizează în continuare valoarea mai mică (caz defavorabil; la fel şi pentru α_e).

În relaţiile lui α_i, precum şi în cele pentru α_e şi Δp, s-ar putea utiliza şi factorul care ţine seamă de variaţia cu temperatura a viscozităţii fluidului între axă şi perete, dar acesta se neglijează (s-au implică în plus presupunerea şi verificarea temperaturii peretelui tuburilor).

Pentru Re=10^3...10^5, α_e se poate calcula cu una dintre următoarele două relaţii [6,7]:

$$\mathrm{Nu} = 0,26 \cdot \mathrm{Re}^{0,65} \cdot \mathrm{Pr}^{1/3} \left(\frac{d_e}{t}\right)^{0,15} \tag{20}$$

$$\mathrm{Nu} = 0,157 \left(1 + 0,1 \frac{S}{d_e}\right) \cdot \mathrm{Re}^{0,65} \cdot \mathrm{Pr}^{0,4} \tag{21}$$

Ambele relaţii sunt pentru un număr mare de spire şi aşezarea tuburilor în dreptunghi. Pasurile "t" şi "s" au fost definite anterior. În Re şi Nu lungimea caracteristică este d_e, iar α_e rezultă din expresia lui Nu. Viteza fluidului se calculează pentru secţiunea minimă, la o spiră medie:

$$W = \frac{G_m}{\rho \cdot S} \tag{22}$$

Această secţiune minimă este produsul dintre înălţimea liberă minimă a fasciculului şi lungimea cercului de diametru mediu:

$$S = (H - n_t d_e).\pi.D_s \tag{23}$$

Viteza rezultată este obişnuită de câteva zecimi de m/s şi poate fi majorată prin reducerea, în limite practice, a distanţei libere dintre serpentine "a".

Coeficientul global de transfer de căldură are expresia:

$$k_e = \frac{1}{\frac{d_e}{\alpha_i \cdot d_i} + R_{d_i} \cdot \frac{d_e}{d_i} + \frac{d_e}{2\lambda_o} \cdot ln\frac{d_e}{d_i} + R_{d_e} + \frac{1}{\alpha_e}} \tag{24}$$

Rezistenţele termice ale depunerilor, pentru fluidul interior R_{di}, şi cel exterior R_{de}, precum şi conductivitatea termică a tuburilor λ_o (oţel etc.) în condiţii medii, se iau din date practice [6].

Aria de transfer de căldură corespunzătoare este:

$$A'_e = \frac{Q}{k_e \cdot \Delta t}$$

Supradimensionarea aparatului se defineşte prin relaţia:

$$S_a = \frac{A_e - A'_e}{A'_e} \cdot 100\ \% \tag{25}$$

în care A_e corespunde geometriei stabilite anterior.

Nu se admite o subdimensionare a aparatului, ci numai o supradimensionare moderată, de câteva

procente. În cazul în care rezultatul nu este acceptabil, se repetă tot calculul cu o nouă presupunere a lui k_e.

Diametrele racordurilor, pentru intrarea şi ieşirea celor două lichide din schimbător, se aleg astfel încât vitezele corespunzătoare să fie în jurul a 2 m/s. Pentru camera de distribuţie şi cea de colectare se aleg diametre cu aproximativ 50% mai mari decât ale racordurilor respective.

Căderea de presiune a fluidului din tuburi se compune din doi termeni:

$$\Delta p_i = \Delta p'_i + 2.\Delta p''_i \tag{26}$$

Primul termen se referă la Δp cauzat de frecarea în interiorul tuburilor şi se calculează, pentru $Re=10^3...10^5$, cu relaţia [6]:

$$\Delta p'_i = \frac{0,4205}{Re^{0,243}} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \cdot \frac{L}{d_i}\left(1+3,54\frac{d_i}{D_s}\right) \tag{27}$$

în care termenii au semnificaţiile anterioare.

Căderea de presiune în camera de distribuţie, egală cu cea din camera de colectare, se calculează cu relaţia [6]:

$$\Delta p'_i = \left[1,1+0,7\left(\frac{A_1}{A_2}\right)^2\right] \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \tag{28}$$

în care A_1 este secţiunea de curgere pentru conducta (racordul) de intrare, iar A_2 secţiunea de curgere pentru cele n_t tuburi de ieşire. Viteza utilizată în relaţie este viteza medie aritmetică între viteza de intrare şi viteza de ieşire din cameră (în secţiunile A_1 şi A_2).

Căderea de presiune a fluidului din manta se compune, de asemenea, din doi termeni:

$$\Delta p_e = \Delta p'_e + 2.\Delta p_e'' \tag{29}$$

Primul termen se referă la Δp cauzat de frecare la curgerea fluidului transversală pe ţevi şi se calculează cu relaţia [6]:

$$\Delta P'_e = \frac{N}{Re^{0,15}} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2}\left[0,58+\frac{0,277}{\left(\frac{s}{d_e}-1\right)^{1,0,8}}\right] \tag{30}$$

în care termenii au semnificaţiile anterioare (utilizate la transferul de căldură). N reprezintă numărul de încrucişări (spire).

Căderea de presiune locală a fluidului din manta într-un racord (de intrare sau de ieşire) are valoarea maximă:

$$\Delta p''_e = \frac{\rho \cdot w^2}{2} \tag{31}$$

în care w se referă la secţiunea de curgere a racordului.

În general, căderile de presiune ale celor două fluide, la trecerea prin schimbător, sunt de ordinul zecimilor de bar,

Metoda propusă pentru dimensionarea tehnologică a schimbătoarelor de căldură cu tuburi spirale este completă, uşor de aplicat şi utilizează numai relaţii omogene dimensional.

Dimensionându-se, cu ajutorul acestei metode, un răcitor pentru răcirea a 8 kg/s (28,8 t/h) toluen, de la 120 până la 40°C, cu apă care se încălzeşte de la 20 până la 30°C, s-au obţinut următoarele rezultate mai importante:

- fluxul termic schimbat, $Q = 1,195.10^6$ W;
- debitul de apă, $G_m = 28,623$ kg/s (103 t/h);
- diferenţa medie de temperatură pentru contracurent simplu, $\Delta t = 46,54$°C;
- tuburi din oţel carbon cu $d_e = 20$ mm şi $d_i = 16$ mm;
- numărul total de tuburi spirale, $n_t = 35$;
- viteza toluenului în tuburi, $w = 1,3983$ m/s;
- raza semispirei iniţiale, $r = 0,2$ m;
- spaţiul dintre spire, $b = 8$ mm;
- numărul de spire (încrucişări), $n_s = N = 9,5$;

- lungimea unui tub spiral, $L = 19{,}459$ m;
- diametrul interior al mantalei, $D = 1{,}074$ m;
- aria geometrică de transfer de căldură, $A_e = 42{,}793$ m^2;
- diferența medie de temperatură pentru contracurent încrucișat, $\Delta t = 46{,}51$°C;
- distanța liberă dintre tuburile spirale, $a = 2$ mm;
- înălțimea interioară a mantalei, $H = 0{,}77$ m;
- viteza apei în secțiunea minimă, w=0,2002 m/s;
- coeficientul de convecție interior (toluen), $\alpha_i = 2279$ W/m^2 °C;
- coeficientul de convecție exterior (apă), $\alpha_e = 2577$ W/m^2 °C;
- coeficientul global de transfer de căldură, $k_e = 608{,}9$ W/m^2 °C;
- supradimensionarea aparatului, 1,4%;
- diametrele racordurilor pentru toluen, 88,9/77,9 mm;
- diametrele camerelor de distribuție și colectare, 141,3/128,2 mm.
- diametrele racordurilor pentru apă, 141,3/128,2 mm;
- căderea de presiune totală a toluenului, Δp_i=34354 N/m^2;
- căderea de presiune totală a apei, Δp_e=5142 N/m^2.

Notații

a - distanța liberă dintre serpentine;
b - distanța liberă dintre spire;
c - căldura specifică, J/kg °C;
d - diametrul tubului;
k_e - coeficientul global de transfer de căldură, W/m^2 °C;
n - numărul spirei;
n_s - numărul total de spire;
n_t - numărul de tuburi;
r - raza primei semispire;
s - pasul serpentinelor;
t - pasul spirelor;
w - viteza fluidului, m/s;
A_e - aria de transfer de căldură, m^2;
D - diametrul interior al mantalei;
D_s - diametrul mediu al spirelor;
G_m - debitul masic, kg/s;
H - înălțimea interioară a carcasei;
L - lungimea totală a spiralei;
N - numărul de încrucișări;
Nu - criteriul Nusselt;
Pr - criteriul Prandtl;
Q - fluxul termic, W;
R_d - rezistența termică a depunerilor, m^2 °C/W;
Re - criteriul Reynolds;
S - secțiunea minimă de curgere în manta, m^2;
α - coeficientul de transfer termic convectiv, W/m^2 °C;
λ - conductivitatea termică, W/m °C;
μ - viscozitatea dinamică, kg/ms;
ρ - densitatea fluidului, kg/m^3;
Δp - căderea de presiune, N/m^2;
Δt - diferența de temperatură.
Indicii principali: *1* - intrare; *2* - ieșire;
i - interior; *e* - exterior

Bibliografie

1. DOBRINESCU, D., Mine, petrol și gaze, nr. 3, 1989, p. 142
2. *** Schimbătoare de căldură spirale - Metodă de calcul pentru diverse roluri funcționale; IPROCHIM, București, 1992
3. DOBRINESCU, D., Termoenergetica combinatelor petrochimice; IPG, Ploiești, 1985
4. *** Heliflow heat exchangers; Graham Manufacturing Company, Batavia NY, USA, 1992
5. *** How to rate heliflow for liquid to liquid service; Graham Manufacturing Company, Batavia NY, USA, 1993
6. DOBRINESCU, D., Precese de transfer termic și utilaje specifice; Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
7. DOBRINESCU, D., PĂTRAȘCU, M., SOMOGHI, V. și PĂTRAȘCU, C., Procese de transfer de căldură - Aplicații numerice, IPG, Ploiești, 1991

Intrat în redacție: 18 X 1993

AUREL POP
ŞTEFAN DOGARU
ANGELA PANTEA
MARIETA BOTEA

Cercetări experimentale privind amprenta chimică a probelor de cocaină

C.Z.: 543.8

The investigation of relationships in the field of drug analysis is an important task in forensic chemistry for court evidence and drug intelligence. Common sources of drug seizures are typical examples for such relationships. A rapid gas chromatographic comparison analysis method of cocaine samples has been used. Preliminary results have shown the presence of three minor cocaine-related alkaloids in illicit cocaine samples. The variations in the relative amounts of these alkaloids suggest that they might be useful for comparison purposes.

Rezultat al sondajelor de opinie, în ierarhia problemelor care îngrijorează omenirea, problema stupefiantelor este plasată pe acelaşi plan cu războiul, sărăcia şi cancerul, dar înaintea SIDA, terorismului, poluării atmosferice, accidentelor nucleare sau catastrofelor naturale [1].

Datele statistice arată o creştere spectaculoasă a consumului mondial de cocaină, aceasta devenind alături de haşiş, marihuana şi opiu, unul dintre cele mai importante produse ale pieţei ilicite a stupefiantelor. Acest fenomen s-a extins şi asupra României, care rămâne totuşi o ţară de tranzit, în care traficul a luat în ultima perioadă o amploare deosebită.

Multe discipline ştiinţifice contribuie, cu diferitele lor metode de investigare, la formarea unei imagini reale asupra situaţiei şi, în acest context, chimia specializată a domeniului (Forensic Chemistry) are o contribuţie specială la formarea băncilor de date necesare organelor şi instituţiilor specializate pentru combaterea eficientă a producerii, traficării şi consumului de stupefiante.

Dacă problemele legate de identificarea şi cuantificarea stupefiantelor au fost în majoritatea cazurilor clarificate, în cu totul alt mod se pune problema în cazul stabilirii amprentei chimice a probelor venite la analiză. Pentru realizarea acestui deziderat este necesară utilizarea unor metode şi tehnici precise şi obiective, precum şi întocmirea unei bănci de date care să permită compararea probelor venite la analiză cu cele anterioare. De asemenea, este foarte important ca metodele utilizate să fie standardizate spre a putea participa la schimbul de informaţii cu celelalte laboratoare specializate.

Investigarea relaţiilor între diferitele probe venite la analiză se poate realiza numai pe baza unei cunoaşteri în profunzime a acestora, ceea ce înseamnă realizarea unor adevărate "amprente chimice" ale stupefiantelor. Metodele utilizate în acest scop pot fi împărţite după cum urmează [2] :

I. Metode fizice sau "balistice" pentru compararea probelor care prezintă proprietăţi externe caracteristice, cum sunt tabletele, caşetele, turta de haşiş etc.

II. Metode chimice pentru analiza probelor care nu prezintă proprietăţi externe caracteristice, cum sunt pulberile şi soluţiile:

1. Metode chimice anorganice pentru evidenţierea compoziţiei în urme în elemente anorganice;
2. Metode chimice organice:

Ing. AUREL POP, dr. ing.ŞTEFAN DOGARU, farm. ANGELA PANTEA şi chim. MARIETA BOTEA, Academia Tehnică Militară, Bucureşti

a. Identificarea impurităţilor caracteristice căii de obţinere (impurităţi cheie), care pot duce la stabilirea relaţiilor cu precursorii chimici;

b. Analiza compoziţiei chimice în scopul evidenţierii profilului impurităţilor.

În timpul procesului de preparare a cocainei rafinate ilicite din frunzele de coca, apar produşi secundari care pot fi detectaţi în produsul final. Aceşti produşi secundari pot fi formaţi printr-o varietate de procese chimice. Unul dintre cele mai comune este procesul de hidroliză, care poate avea loc în timpul preparării sau în cursul depozitării. Hidroliza are loc de regulă la legăturile esterice. Astfel, hidroliza cocainei duce la benzoilecgonină, ecgoninmetilester, ecgonină şi acid benzoic [3-5].

Alcaloizii minori coextraşi din frunzele de coca pot suferi şi ei procese de hidroliză la grupările esterice. Este cazul cinamoilcocainelor, tropacocainei şi truxilinelor. Apariţia altor produşi secundari este datorată unor procese oxidative. De exemplu, acţiunea oxidanţilor, puternici, cum sunt peroxizii, prezenţi ca impurităţi în solvenţi ca eterul etilic, poate cauza unor alcaloizi N-metilaminoterţiari procese de N-demetilare. Acest fenomen duce la apariţia unei noi serii de produşi secundari "N-nor" derivaţi [6].

Utilizarea permanganatului de potasiu în timpul procesului de preparare a cocainei ilicite poate avea ca rezultat oxidarea cocainei şi producerea la nivel de urme a N-formilnorcocainei [7, 8]. Apariţia altor produşi secundari este rezultatul direct al reacţiilor de epimerizare. Astfel, ecgonina şi ecgoninmetilesterul pot suferi epimerizări în poziţia C-2, în prezenţa unei baze puternice spre a forma pseudoepimerii respectivi [9, 10]. În sfârşit, reacţiile de rearanjare pot apare în timpul procesului de preparare. Astfel, prezenţa N-benzoil norecgoninmetilesterului în probele de cocaină se presupune a fi rezultatul migrării, în prezenţa bazelor, a benzoilului din C-3 la azotul N-norcocainei [8].

Nivelurile produşilor secundari în probele rafinate de cocaină variază semnificativ în domeniul a două-trei ordine de mărime, produşii de hidroliză ai cocainei fiind cei mai abundenţi. Pe lângă aceşti produşi secundari de la preparare, stupefiantele rafinate de origine naturală sunt de regulă contaminate cu cantităţi variabile din alţi alcaloizi. Odată cu cocaina sunt coextraşi din frunzele de coca şi alţi alcaloizi, care, supravieţuind procesului de preparare, pot fi detectaţi în probele rafinate. Aceştia sunt: cinamoilcocainele, tropacocaina, truxilinele, hidroxicocainele şi alcaloizii trimetoxi derivaţi [11-14, 5]. Aceste impurităţi alcaloidice variază mult în concentraţie, în probele rafinate de cocaină ilicită, de la 5-10% până la 0,001% (relativ la cocaină).

O altă sursă de contaminare a probelor rafinate este datorată solvenţilor de procesare. Au fost detectaţi şi cuantificaţi: acetona, metiletilcetona, toluenul, eterul etilic etc. [15].

Cele mai utilizate metode în realizarea amprentei chimice a stupefiantelor sunt: cromatografia de gaze cu coloană capilară (CCG), cromatografia de lichide de înaltă performanţă (CLIP) şi electroforeza capilară (EC). Dintre aceste metode se remarcă în mod deosebit CCG, cu care se pot obţine rezultate deosebite atunci când se folosesc coloanele potrivite, regimuri de lucru optime şi detectori de mare sensibilitate. În funcţie de polaritatea compuşilor de analizat coloanele sunt alese astfel: OV-1 (nepolară), SE-30 (nepolară) şi OV-17 (polară). Pentru detecţie au fost utilizaţi cu succes detectorul cu ionizare în flacără, detectorul cu captură de electroni şi detectorul de masă. Deşi amprenta chimică poate fi obţinută şi fără identificarea compuşilor de pe cromatogramă, detectorul spectrometru de masă dă posibilitatea caracterizării structurale a compuşilor separaţi realizând astfel o imagine completă a profilului impurităţilor.

De mare ajutor în analizele cromatografice este derivatizarea chimică. Această tehnică are un rol deosebit în stabilirea amprentei chimice atât la cocaină, cât şi la heroină [16]. Motivele majore ale aplicării derivatizării chimice în analiza cromatografică sunt îmbunătăţirea comportării cromatografice a compuşilor analizaţi şi/sau coborârea nivelului de detectabilitate. Pentru derivatizare este necesară prezenţa unor grupări cu protoni labili cum sunt cele din aminele primare şi secundare, alcooli, acizi carboxilici şi tioli. Cele mai comune metode de derivatizare sunt reacţiile de sililare, acilare şi alchilare.

În cursul efectuării analizelor pe droguri ilicite şi pe alţi compuşi naturali, chimistul specialist în domeniu trebuie să fie atent la posibilitatea introducerii neintenţionate a unor agenţi contaminanţi. Aceşti agenţi sunt formaţi de regulă prin interacţiunea dintre alcaloizii aflaţi în drogul rafinat şi solvenţi, impurităţi din solvenţi precum şi alte substanţe utilizate în procesul de analiză, ca şi prin acţiunea temperaturii în cursul aceluiaşi proces. Aceste reacţii pot avea ca efect epimerizarea, hidroliza şi N-demetilarea alcaloizilor din probă. Astfel, în analiza probelor rafinate de cocaină, prezenţa benzoilecgoninei, ecgoninei, N-norcocainei şi chiar a higrinei trebuie privită cu multă precauţie. Formarea compuşilor nedoriţi poate avea loc şi în cursul analizei cromatografice. De exemplu, ecgoninmetilesterul poate fi un compus format prin degradare termică din cocaină şi/sau truxiline [17, 18], la poarta de injectare în gazcromatograf.

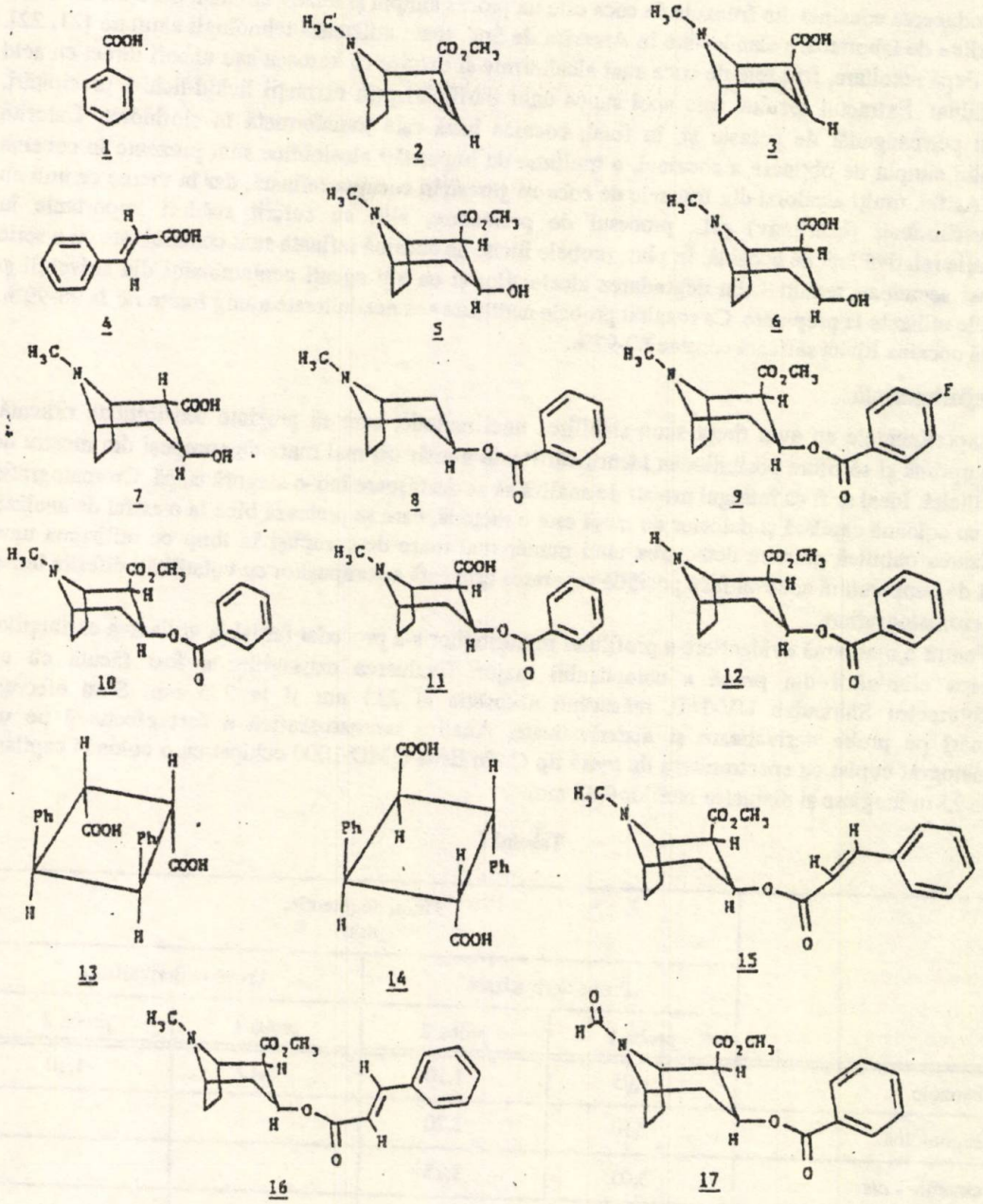


Fig. 1. Structura unor alcaloizi din frunzele de coca şi a unor produşi secundari rezultaţi la prepararea cocainei:
1 - acid benzoic; *2* - ecgonidinmetilester; *3* - ecgonidina; *4* - acid trans-cinamic; *5* - ecgoninmetilester; *6* - ecgonina; *7* - pseudoecgonina; *8* - tropacocaina; *9* - fluorcocaina utilizată ca standard intern; *10* - cocaina; *11* - benzoilecgonina; *12* - N-norcocaina; *13* - acid beta truxinic; *14* - acid alfa truxinic; *15* - cis-cinamoilcocaina; *16* - trans cinamoilcocaina; *17* - N-formilnorcocaina

Analiza cromatografică a alcaloizilor din frunzele de coca este importantă deoarece oferă informaţii asupra provenienţei unor alcaloizi minori în probele rafinate. Practic, toată cocaina ilicită este obţinută în America de Sud (Bolivia, Peru, Ecuador şi Columbia) din frunzele unor specii de Erythroxylum (Erythroxylum coca şi Erythroxylum novogranatense). Pe lângă cocaină frunzele de coca mai conţin numeroşi alţi alcaloizi cum sunt cinamoilcocainele, tropacocaina, truxilinele şi higrinele, ale căror formule sunt prezentate în figura 1 [5]. Recent au fost raportate şi date cantitative despre aceşti alcaloizi [19]. S-a constatat un anume conţinut în cocaină şi cinamoilcocaină, în funcţie de varietatea de coca şi un anume raport relativ între cocaină şi cinamoilcocaină, în funcţie de zona de proveniență [19, 20].

Producerea cocainei din frunzele de coca este un proces simplu şi relativ eficient. Cu toate că există o multitudine de laboratoare clandestine în America de Sud, toate utilizează tehnologii similare [21, 22]. Pe scurt, după recoltare, frunzele de coca sunt alcalinizate şi extrase cu kerosen sau uneori direct cu acid sulfuric diluat. Extractul rezultat este apoi supus unor purificări prin extracţii lichid-lichid, precipitări, tratare cu permanganat de potasiu şi, în final, cocaina bază este transformată în clorhidrat. Datorită procedeului simplu de obţinere a cocainei, o mulţime de impurităţi alcaloidice sunt prezente în cocaina rafinată. Astfel, mulţi alcaloizi din frunzele de coca se găsesc în cocaina rafinată, dar în vreme ce unii au trecut neschimbaţi (cantitativ) prin procesul de prelucrare, alţii au suferit scăderi importante în concentraţia relativă faţă de cocaină. În plus, probele ilicite de cocaină rafinată sunt contaminate cu o serie de produşi secundari rezultaţi din degradarea alcaloizilor şi cu alţi agenţi contaminanţi din solvenţii şi substanţele utilizate la preparare. Ca rezultat probele nediluate sau neadulterate ajung foarte rar la 98-99%. De regulă cocaina ilicită rafinată conţine 80-97%.

Partea experimentală

Experimentele au avut drept scop stabilirea unei metode, care să prezinte sensibilitate ridicată, separare optimă şi să ofere posibilitatea identificării unui număr cât mai mare de compuşi din mostre de cocaină ilicită. Ideal ar fi ca întregul proces de analiză să se desfăşoare într-o singură etapă. Cromatografia de gaze cu coloană capilară şi detector de masă este o metodă, care se pretează bine la o astfel de analiză. Derivatizarea chimică permite detectarea unui număr mai mare de compuşi în timp ce utilizarea unui program de temperatură adecvat face posibilă separarea eficientă a compuşilor cu volatilităţi diferite într-o singură cromatografiere.

Pentru o mai bună evidenţiere a profilului impurităţilor s-a procedat iniţial la utilizarea extracţiilor în vederea eliminării din probă a compusului major. Evaluarea extracţiilor a fost făcută cu un spectrofotometru Shimadzu UV-160, măsurând absorbţia la 233 nm şi la 275 nm. S-au efectuat determinări pe probe derivatizate şi nederivatizate. Analiza cromatografică a fost efectuată pe un gazcromatograf cuplat cu spectrometru de masă tip Carlo Erba-QMD-1000 echipat cu o coloană capilară OV-1 de 25 m lungime şi diametru interior 0,32 mm.

Tabelul 1

	Timpi de retenţie, min			
	Probe derivatizate		Probe nederivatizate	
	proba 1	proba 2	proba 1	proba 2
Acid benzoic	1,05	1,10	1,15	1,10
Metilecgonidină	2,10	2,20		
Acid cinamic - *cis*	3,05	3,15		
Acid cinamic - *trans*	3,95	4,05		
Metilecgonină	5,10	4,95	4,80	4,75
Ecgonină	5,45	6,00		
Tropacocaină	10,30	10,40		
Cocaină	12,30	12,40	12,90	13,20
Benzoilecgonină	15,20	15,40	14,20	14,00
Cinamoilcocaină - *cis*	16,00	16,10	15,80	15,60
Cinamoilcocaină - *trans*	16,90	17,10	16,40	16,70
Cinamoilecgonină - *cis*	19,10	19,00		
Cinamoilecgonină - *trans*	19,90	20,10		

Programul de temperatură utilizat pentru a se obține o separare eficientă a fost: 60-280°C cu o creștere de 10°C/min, apoi izoterm la 280°C timp de 10 min. Temperatura blocului de injectare a fost cea ambiantă, iar cea a blocului de detecție de 180°C. Ca gaz purtător s-a folosit hidrogenul. Principalii parametri ai spectrometrului au fost: temperatura liniei de transfer 250°C, a sursei de ionizare 180°C și energia electronilor de ionizare de 70 e V.

Derivatizarea a fost făcută astfel: 10 mg din proba de cocaină rafinată se solubilizează în 1 ml cloroform și 200 µl piridină, după care se adaugă 1ml de N-metil-N-(trifluorsilil) trifluoracetamidă și se lasă în etuvă, la 80°C, timp de 10 min. După aceasta se injectează în cromatograf 1 µl de soluție.

Rezultate și discuții

Deoarece metoda extracțiilor succesive nu numai că nu a realizat o separare corespunzătoare a compusului major din probe, dar a și introdus o serie de agenți contaminanți, s-a renunțat la folosirea acestuia.

Cromatografierea probelor derivatizate a permis evidențierea unui număr mai mare de compuși decât în cazul celor nederivatizate. De asemenea, picurile au fost mai clar definite. În continuare sunt prezentate rezultatele comparative ale analizelor gaz-cromatografice efectuate (tabelul 1).

Trei compuși prezentați în tabel sunt de importanță majoră în stabilirea amprentei chimice a probelor: tropacocaina, *cis*-cinamoilcocaina și *trans*-cinamoilcocaina. Prezența tropacocainei în probă a fost demonstrată cu ajutorul spectrometrului de masă. Timpul de retenție al acesteia este în conformitate cu datele prezentate în tabel. Concentrația în tropacocaină a fost în probele 1 și 2 de 0,15%, respectiv 0,3% raportat la concentrația în cocaină.

Cis și *trans* cinamoilcocainele au fost determinate cu precizie, având următoarele concentrații: *cis* în probele 1 și 2 de 3,2% și respectiv 4,5%, *trans* în probele 1 și 2 de 2,3% respectiv 3,35%. Raportul între concentrațiile *cis* și *trans* a fost de 1,39 pentru proba 1 și respectiv 1,34 la proba 2.

Concluzii

Felul și cantitatea compușilor detectați reflectă puritatea probei, procedeul și materialele folosite la preparare și condițiile de păstrare ale stupefiantului. Ideal, comparația trebuie să se facă folosind un număr cât mai mare de compuși în urme cunoscuți, a căror concentrație poate fi determinată cu precizie. Nu pot fi incluși componenți volatili susceptibili a fi pierduți prin evaporare. Este bine ca aceste impurități să constituie variabile independente. Impuritățile trebuie să apară în modul de preparare a produsului principal (stupefiantului) și nu să rezulte în urma descompunerii acestuia. Este mai corect de utilizat raportul între impurități și produsul principal decât concentrația absolută a acestora, eliminând astfel și efectul diluanților sau adulteranților prezenți.

Cantitatea de probă utilizată în analiză trebuie să fie cât mai mare posibil în condițiile date, pentru a fi cu adevărat reprezentativă și a evita intravariațiile. Pentru ca o comparație să fie semnificativă, analistul trebuie să știe că există mulți parametri de comparare a probelor din care numai o parte sunt cu adevărat utili și că este absolut necesară identificarea și cuantificarea cu precizie a acestora. Identitatea a două probe nu poate fi probată în mod absolut și de aceea se recomandă o mare prudență în interpretarea și raportarea rezultatelor.

Bibliografie

1. *** Science et vie, 12, 1990, nr. 1-6, 1991
2. SANGER, D.G., HUMPHREYS, I.J. și JOYCE, J.R., J. Forensic Sci., 19, 1979, p. 65
3. MOORE, J.M., J. Chromatogr., 101, 1974, p. 215
4. MOORE, J.M., Instrumental Application of Forensic Drug Chemistry, Washington, DC, 1978, p. 180
5. TURNER, C.E. și URBANEK, B.S., Cocaine an Annotated Bibliography, I, II, Oxford, MS, 1988
6. MOORE, J.M., ALLEN, A.C. și COOPER, D.A., Anal. Chem., 56, 1984, p. 642
7. BREWER, L.M. și ALLEN, A.C., J. Forensic Sci., 36, 1991, p. 1312
8. ENSING, J.G. și HUMMELEN, J.C., J. Forensic Sci., 36, 1991, p. 1666
9. CASALE, J.F., Forensic Sci. Int., 47, 1990, p. 277
10. CASALE, J.F., LEWIN, A.H., BOWEN, J.P. și CAROLL, F.I., J. Org. Chem., 57, 1992, p. 4906
11. MOORE, J.M., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 56, 1973, p. 1199
12. MOORE, J.M., COOPER, D.A., LURIE, I.S., KRAM, T.C. și CARR, S., J. Chromatogr., 410, 1987, p. 297
13. MOORE, J.M. și COOPER, D.A., J. Forensic Sci., 38, 1993, p. 1286
14. CASALE, J.F. și MOORE, J.M., J. Forensic Sci., 39, 1994, p. 462
15. AVDOVICH, H.W. și LE BELLE, M.J., Forensic Sci. Int., 49, 1991, p. 225
16. MOORE, J.M., Forensic Sci. Rev., 2, 1990, p. 79
17. LUKASZEWSKI, T. și JEFFREY, W.K., J. Forensic Sci., 25, 1980, p. 499
18. MOORE, J.M., COOPER, D.A. și LURIE, I.S., J. Chromatogr., 410, 1987, p. 297
19. MOORE, J.M. și KLEIN, R.F.X., J. Chromatogr. A, 659, 1994, p. 163
20. CASALE, J.F. și WAGGONER, R.W., J. Forensic Sci., 36, 1991, p. 1312
21. SCHLESINGER, H.L., Bull. Narcotics, 37, 1985, p. 63
22. CASALE, J.F. și KLEIN, R.F.X., Forensic Sci. Rev., 5, 1993, p. 95

Intrat în redacție: 2.V.1995

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi eterici I

Existenţa unui număr impresionant de compuşi eterici în natură dovedeşte, în mod incontestabil, faptul că aceştia au, în copleşitoarea lor majoritate, o origine categoric biogenă. Aceasta constituie în acelaşi timp şi dovada faptului că biosistemele exploatează în mod intens posibilităţile structurale oferite de legătura eterică şi că eterificarea, în sine, este unul din mijloacele biochimice foarte importante în realizarea structurilor de bază ale multor biomolecule (înţelegând prin biomoleculă o moleculă de origine biogenă sau încadrată structural într-un biosistem). În acest sens ar fi însă deosebit de interesant să se facă o trecere în revistă a principalelor tipuri de structuri eterice cu o referire specială asupra gradului lor de utilizare în cadrul biosistemelor. În aceste condiţii va fi posibil să fie surprinse aspectele cele mai caracteristice ale utilizării legăturilor eterice în procesul autostructurativ al formării biosistemelor. În principiu diversitatea structurală a acestei clase de compuşi este realizată prin dezvoltarea în lungul a trei coordonate: a) combinarea tipurilor de radicali (alchilici sau aromatici); b) combinarea tipurilor de catene (ciclice sau deschise); c) combinarea tipurilor de grupări -OH, adică fenolice, alcoolice sau enolice (acestea din urmă fiind şi ele la rândul lor de două feluri, după cum provin din enolizarea unei grupe aldehidice sau cetonice). În tabelul 1 a fost încercată o prezentare a diversităţii acestor tipuri de eteri. În acest tabel au fost notaţi radicalii alifatici prin R, iar cei aromatici prin Ar. Pentru acest fel de notare se obţin trei tipuri de eteri (R-O-R; R-O-Ar şi Ar-O-Ar). În cazul radicalilor R au fost indicate în paranteză originile grupei -OH: A-alcoolică; AL-enolică aldehidică şi K-enolică-cetonică. Se poate observa, de asemenea, posibilitatea ca radicalii alchilici să fie lineari (L) sau ciclici (C), ceea ce dă posibilitatea ca un eter cu radicali alchilici să poată avea o structură ciclică la unul din radicali sau la ambii. În situaţia în care se vor considera şi posibilităţile ca cei doi radicali de acelaşi fel (cei notaţi în coloana II prin LL sau CC) să fie identici sau diferiţi, vor apare un număr de izomeri de simetrie (coloana III). După cum se poate observa din examinarea sumară a datelor din tabelul 1, sunt posibile, numai după aceste criterii, 56 de tipuri de eteri. Desigur, chimia organică este cea care ar putea epuiza această problemă şi nu există nici o îndoială că este posibilă existenţa încă a multor criterii de clasificare a eterilor. Prezentarea schemei de clasificare din tabelul 1 urmăreşte însă un singur scop, acela de a sublinia marele potenţial informaţional (intrinsec) al acestei categorii de compuşi organici. În acest fel se poate înţelege raţiunea faptului că în mod practic toate aceste tipuri de eteri se găsesc în natură în structura sistemelor vii. Aşa cum urmează să fie detaliat în continuare, chiar şi tipul de structură eterică ciclică are o deosebită importanţă în biochimia generală. Abundenţa mare a unor structuri nu pune probleme de înţelegere a rostului în economia sistemelor vii. Mult mai dificil de înţeles rămâne, în aparenţă, faptul că cei mai simpli eteri, cum ar fi dimetil sau dietileterul nu se bucură de o prezenţă notabilă în sistemele vii, aceşti compuşi fiind mai curând prezenţe excepţionale decât obişnuite (adică normale) în sistemele vii. Faptul este ciudat prin prisma simplităţii lor structurale care în nici un caz nu ar fi de natură să pună în cauză capacitatea acestor sisteme de a le sintetiza. Asemenea structuri simple se pot sintetiza, practic, fără nici un efort. Explicaţiile ar putea consta chiar în acest element: extrema simplitate structurală. O asemenea simplitate structutală nu poate fi, în mod evident, depozitarea unui potenţial, informaţional intrinsec, altfel decât extrem de redus, de unde şi minima sa utilitate pentru metabolismul sistemelor. De fapt în privinţa structurilor eterice prezente în biosisteme se poate observa faptul că cele mai frecvente situaţii aparţin categoriilor Ar-O-R şi Ar-O-Ar (evident, cu varianta structurală dominantă Ar-O-Ar). În privinţa radicalilor alchilanţi, de departe pe locul întâi este cel mai simplu radical alchilic, radicalul metil ($-CH_3$), urmat de radicalul izopentil (cu numeroase variante structurale) şi, la o apreciabilă distanţă (cu titlul de excepţie), radicalul etil ($-C_2H_5$). Una dintre cele mai frecvente structuri eterice întâlnite în natură este structura metoxilică ataşată nucleului benzenic din componenta ligninelor sau a compuşilor care au în structura lor componente pe care le-am denumit ligninice sau chiar fluoroglucinice [1]. Ceea ce este caracteristic acestei situaţii este faptul că aceste structuri metoxilice sunt rezultatul indiscutabil al unor procese de alchilare a unor structuri oxidrilice (-OH) de tip fenolic. Literatura consultată de noi până în prezent nu semnalează o altă cale de formare a acestor grupe metoxil. Acest fapt (al formării grupelor metoxil prin alchilarea fenolică) este cu atât mai demn de reţinut cu cât, în interiorul aceluiaşi metabolism, atunci când se pune problema formării structurilor Ar-O-Ar, sunt frecvente situaţiile în care grupele -OH fenolice sunt arilate prin procese demonstrate ca fiind reductive, de tipul Ar-OH+H-Ar $\rightarrow$Ar-O-Ar+2H. Desigur, această situaţie traduce capacitatea biosistemelor de a exploata proprietăţile chimice specifice ale celor două tipuri de structuri chimice (i.e. cea alchilică şi cea arilică). În anumite situaţii, formarea structurilor eterice Ar-O-Ar pe calea unor procese redox este de notorietate. Fenomenul este atât de

Tabelul 1

Tipuri de eteri	Tipuri de combinaţii în sistemul ciclic (C) - linear (L)	Izomeri de simetrie
(A)R-O-R(A)	L.L; C.L; C.C.	+2
(A)R-O-R(AL)	L.L; C.L; C.C.	+2
(A)R-O-R(K)	L.L; C.L.; C.C	+2
(AL)R-O-R(AL)	L.L; C.L.; C.C	+2
(AL)R-O-R(K)	L.L; C.L.; C.C	+2
(K)R-O-R(K)	L.L; C.L.; C.C	+2
(A)R-O-Ar	C; L	-
(AL)R-O-Ar	C; L	-
(K)R-O-Ar	C; L	-
Ar-O-Ar	-	+2

caracteristic încât se ajunge la eliminarea nu doar a unui simplu atom de hidrogen ci, pur şi simplu, a unei molecule cu structură cu adevărat impresionantă. Acesta este cazul sintezei tironinei din structurile tirozinice. Pentru ilustrarea fenomenului în figura 1 vor fi prezentate câteva situaţii de acest fel, printre care şi cea de mai sus. În forma sa cea mai simplă (şi foarte probabil că şi cea mai veche ca proces metabolic), formarea acestei legături eterice (de tip Ar-O-Ar) se observă la formarea acidului dehidrodigalic, compusul (I). Această eterificare dehidrogenantă este unul din numeroasele procese naturale de dimerizare oxidativă. Spre deosebire de multe alte procese, aceasta are loc după o schemă asimetrică. Un asemenea fel de sinteză este surprinzător dacă avem în vedere faptul că în mod curent schemele de reacţie din biosisteme se desfăşoară după regula cuplajului antiparalel, mai ales în etapele incipiente, aşa cum este cazul dicetopiperazinelor (2), ciclopeptidelor, acidului teleforic (3) etc. Să se mai reţină faptul că biodimerizarea cea mai frecventă (şi chiar polimerizarea) acidului galic se face printr-o esterificare (şi nu faptul că este o esterificare este important, ci că este un proces reversibil), prin care se respectă şi se menţin structurile celor două unităţi monomere (care prin saponificare se refac sub forma a două specimene identice). Dincolo de acest curs particular al acestui proces, care poartă amprenta unei desfăşurări definitive a căii metabolice căreia îi aparţine, există însă un sens precis, de a cărui identitate este legată în mod cauzal (şi deci cu un sens informaţional cert) însăşi operaţiunea eterificării. Să se reţină faptul că prin identitatea monomerilor (căci procesul este de tip $2Ar \rightarrow Ar\text{-}O\text{-}Ar+2H$), acest proces este dintre cele mai simple şi deci susceptibile de a fi considerate ca făcând parte din categoria proceselor de început ale metabolismului fenolilor mononucleari polihidroxilici. În acest caz, componentele materiale ale procesului nu participă cu o încărcătură informaţională deosebită (identitatea ar conduce la homopolimer, adică la polimer inexpresiv, cu structură omogenă şi deci cu un conţinut informaţional redus). Elementul informaţional superior se dovedeşte a fi tocmai tipul de legătură, prin poziţia sa particulară, care are consecinţe profunde asupra structurii dimerului şi prin urmare o creştere a conţinutului informaţional al acestuia. Cea mai simplă subliniere a acestui fapt o constituie procesul (teoretic) al hidrolizei legăturii eterice prin care se vor forma o moleculă de acid galic şi una de acid hidroxigalic. Apariţia acestui ultim compus este de fapt apariţia unei noi calităţi structurale (implicit a unei noi încărcături informaţionale). Cauza rămâne deci procesul formării legăturii eterice, care în acest fel se dovedeşte un mijloc de creştere a cantităţii de informaţie în biosistem. În fine, un ultim element al acestui act de sinteză asimetrică este derivat din însăşi structura compusului, pe care insistăm în a o considera nu întâmplătoare, ci dirijată. Aşa cum am mai spus, pentru etapele timpurii sinteza simetrică este cazul care necesită cel mai mic efort informaţional. Asumarea unui efort suplimentar de către biosistem nu are sens decât în perspectiva realizării unei structuri utile. Făcând presupunerea că acest compus ar urma calea unui nou proces dehidrogenant, ar urma că cele mai favorizate poziţii din punct de vedere steric (pentru a reacţiona) ar fi gruparea COOH vecină legăturii eterice şi atomul de H dintre legătura eterică şi gruparea COOH din nucleul aromatic vecin. Formarea pe această cale a unui compus ar trebui să răspundă prin structura acelui compus la întrebarea:

cu ce perspectivă metabolică? Sau, mai precis, pe ce drum sintetic să meargă? Teoretic, ar fi existat aici posibilitatea să existe două evenimente. Un "lusus naturae", adică o structură fără sens. O încercare eşuată şi abandonată ca orice eşec de a găsi o cale evolutivă. Al doilea eveniment ar fi fost o structură care să se încadreze într-o clasă de sinteză cunoscută în biosisteme. În această situaţie, formarea dimerului ar fi putut avea sensul de început al unei căi metabolice de sinteză. Din examinarea compusului (II)rezultă că într-adevăr ne găsim nu în faţa unui lusus naturae, ci în faţa strămoşului unor compuşi foarte bine cunoscuţi (i.e. depsidonele). Ceva mai mult, structura chiar a unor tridepside (în care încatenarea se face carboxilic şi nu eteric) prevede posibilitatea închiderii ciclurilor depsidonice tocmai pe calea unor dehidrogenări de acest tip (din sinteza acidului dehidrogalic). Faptul că ne aflăm în faţa unui început de drum reiese clar din structura derivatului depsidonic (II), care, din punct de vedere al poziţiei grupei -COOH libere, este atipică. Un caz similar şi în aparenţă mai simplu este cel al dimerizării *p*-metoxitimolului (compusul III), prin care se formează compusul (IV), adică libocedrolul (ambele prezente în acelaşi taxon: Libocedrus decurrens). Am spus că este vorba despre o situaţie în aparenţă mai simplă deoarece am avut în vedere procesul propriu-zis al dimerizării dehidrogenante prin eterificare. Acest lucru aparţine în mod indiscutabil structurii predominant fenolice a monomerului. Totuşi, chiar dacă acest fapt nu are o legătură directă cu cele discutate, să reţinem măcar în treacăt faptul că monomerul fenolic vine dintr-un alt metabolism (cel izoprenic) şi are, în mod fundamental, structura unui dimer izoprenic (la care s-au adăugat unele procese ulterioare: oxidări, metilări etc.). Pentru a sublinia acest fapt în structura acestui monomer fenolic din figura 1, am marcat prin linii punctate limita celor două zone izoprenice monomerice. Revenind însă la chestiunea de fond, aceea a formării legăturii eterice de tip Ar-O-Ar, vom face următoarele constatări: a) cei doi monomeri sunt identici; b) structura finală nu conservă acest fapt (dar aceasta nu are o semnificaţie similară cu cazul precedent decât până la un anumit punct); c) cuplajul se face strict în conformitate cu schema antiparalelă. Faţă de aceste elemente ar mai fi de făcut următoarele precizări. În această situaţie prin hidroliza legăturii eterice, în afara monomerului ar mai apare un compus (ca şi în primul caz), care ar mai avea o grupare -OH fenolică în plus. Dacă în primul caz apariţia sa făcea posibilă apariţia unei structuri *p*-chinonice (cu grupe OH fenolice în *orto* faţă de fiecare grupă CO şi deci cu posibilă închidere a două cicluri chelatice prin L_H), în acest caz apare posibilă formarea unei structuri ortochinonice care diferă de bucocamfor (sau diosfenol) prin prezenţa unei legături duble (ceea ce ar face din compus o chinonă propriu-zisă) şi a unei grupări metoxil. Ceea ce însă constituie surpriza acestui proces este faptul că dimerizarea rămâne în acest stadiu al structurii aciclice. Dimerizarea, aşa cum se desfăşoară ea, creează în această situaţie facilităţi sterice deosebite pentru închiderea unui ciclu dioxanic cu laturi aromatice, conform schemei de reacţie marcate în structura compusului (IV) prin conturul punctat. În fond un asemenea proces nu ar fi presupus nimic nou, el fiind repetitiv în raport cu primul - dar evident, neidentic prin însuşi secvenţialismul producerii. Explicaţia acestui refuz ar trebui căutată în mod cert în structura unui asemenea compus. În afara faptului că asemenea compuşi nu se prea cunosc în natură, să observăm că unii compuşi naturali înrudiţi structural mai pe departe, cum ar fi depsidonele, sunt compuşi toxici, iar unii compuşi artificiali, cum ar fi digoxinele, sunt de o toxicitate înspăimântătoare. Ceva mai mult, avansând în metabolismul cuaternar, facem observaţia că la începuturile evoluţiei unor funcţiuni bivalente elementare (cum ar fi aminoacizii) apar situaţii de cuplaj dimeric antiparalel ciclizant (cazul dicetopiperazinelor). Rezultatele, aşa cum o dovedeşte evoluţia speciilor, sunt folosite în realizarea unor toxine. Ceva mai mult chiar, structurile ciclice superioare (de exemplu, decapeptidele) sunt folosite în realizarea tot a unor compuşi toxici - antibioticele. Şi pentru că punem în discuţie, fie şi tangenţial, problema originii toxicităţii antibioticelor peptidice, menţionăm cazul actinomicinei D, care include în structura sa două structuri "ciclopeptidice" foarte interesante prin aceea că structurile ciclopeptidice se închid prin legături lactonice. Acest fapt pune în cauză, în raport cu toxicitatea, nu atât natura legăturii (peptidică-amidică sau eterică-lactonică), ci însuşi elementul structural - ciclicitatea. Putem observa în acest caz un fenomen foarte interesant: concomitenţa dintre uşurinţa cu care se produce dimerizarea şi refuzul categoric al foarte uşorului proces al ciclizării. În ambele situaţii stabilirea legăturii eterice fiind în discuţie, faptul material rămâne selectivitatea stabilirii acestei legături. Acest fapt aduce în discuţie stabilirea legăturii eterice ca mijloc de controlare a sintezei compuşilor. În fine, să mai reţinem tot din categoria dimerizărilor dehidrogenante (de astă dată a unora simetrice) un caz ceva mai avansat din cadrul metabolismului ligninic. Am realizat această selectare tocmai datorită particularităţii acestui proces: desfăşurarea sa simetrică, după modelul cuplajului antiparalel, duce la structuri eterice de tip ciclic (furanice), care se formează în cadrul catenelor laterale. Este deosebit de semnificativ acest exemplu prin specificitatea deosebită a procesului, deoarece reactivitatea nucleului fenolic deosebit de pronunţată este realmente eliminată din desfăşurarea procesului. Dehidrogenarea elimină de astă dată atomul de H al unei grupe -OH alcoolice (deci unul mult mai puţin mobil), iar legarea atomului de O se produce în final

chiar la un atom de carbon al unei catene alifatice saturate. În fine, să mai adăugăm faptul că deschiderea hidrolitică a celor două heterocicluri şi refacerea celor două legături duble prin deshidratare ar avea ca rezultat un dimer în care legătura s-ar face prin atomii de carbon numărul 2 ai catenelor monomerului (ca şi cum dehidrogenarea ar fi trecută pe seama acestor doi atomi de carbon de la cele două grupe -OH alcoolice). Realizarea acestor compuşi eterici de către biosisteme de dovedeşte a fi un mijloc de control şi dirijare a sintezei unor compuşi foarte importanţi pentru ele. În acest sens, ce înseamnă depsidonele pentru licheni şi fungi şi ce înseamnă compuşi de tipul pinorezinolului pentru întregul regn vegetal, nu mai este nevoie să discutăm aici, acest fapt fiind el însuşi un argument cu o mare greutate în aprecierea rolului legăturii eterice în procesele biosintetice. Din punct de vedere evolutiv însă o asemenea chestiune ar putea să ridice (şi chiar ridică) probleme legate de continuitate. Cu alte cuvinte, dacă acest mijloc (realizarea legăturii eterice) este cu adevărat valoros, ar fi normal ca utilizarea lui să nu fie abandonată în zonele inferioare ale evoluţiei, ci, din contră, să însoţească evoluţia în zonele sale superioare în care complexitatea sistemelor de reacţie să i se integreze în mod organic (apărând ca o dezvoltare firească). În această privinţă, deşi este greu de apreciat sensul evoluţiei în secvenţele evolutive mai restrânse, există totuşi două soluţii destul de sigure: prima se adresează tipului de metabolism (şi ne este cea mai accesibilă), iar a doua se adresează mediului concret de producere a fenomenului, altfel spus cadrului taxonomic (şi ne este accesibil cu precauţiile deja menţionate). Referitor la prima soluţie, vom face observaţia că exemplele discutate până în prezent fac parte în mod exclusiv din cadrul metabolismului ternar (C, H, O), de fapt cadrul minim în care subiectul are sens, adică o primă zonă de evoluţie a metabolismului. Începerea cu această primă treaptă este întrucâtva logică şi de aceea va fi menţionată şi în alte situaţii. Totuşi problema utilităţii legăturii eterice pentru biosisteme ar putea fi privită ca generală doar dacă evoluţia ar extinde-o la un metabolism de grad superior. Treapta următoare este, aşa cum am mai menţionat [4], metabolismul cuaternar (C, H, O, N) şi anume cel mai scăzut nivel al său, acela al apariţiei azotului în compuşii săi cei mai simpli, aminoacizii. Tocmai pentru a nu avansa foarte mult pe scara evoluţiei acestora, în figura 1 b am prezentat un singur caz din zona superioară a evoluţiei (tetraiodotironina), şi anume unul în care funcţia informaţională a moleculei este enormă, în timp ce funcţia originară (aceea de element de structură) este împinsă profund în planul secund (strict până la limita utilizabilului). Celelalte exemple ocupă poziţii asupra cărora vom reveni cu detalii la momentul discutării lor. Tetraiodotironina (a cărei schemă de sinteză este prezentată într-un mod care face abstracţie de mecanismul propriu-zis al procesului, operând cu imagini finale) este un hormon, adică o moleculă semnal. Cu alte cuvinte, din punct de vedere informaţional este vorba de un compus de o importanţă de prim ordin. În asemenea condiţii, sinteza compusului face obiectul celui mai sever control şi se desfăşoară prin folosirea celor mai sigure mecanisme. Faţă de acestea, sinteza acestui hormon, prin realizarea unei legături eterice, impune, în concluzie, rolul central al stabilirii acestei legături pentru activitatea compusului, iar când spunem rolul central, avem în vedere chiar mecanismele de reacţie, care nu fac altceva decât să slujească realizarea acestei legături. Să mai remarcăm, de asemenea, privind procesul în ansamblul său, că ne găsim în faţa unei situaţii deosebite, fiind vorba de un proces de tipul:

$$2\text{Ar-OH} \rightarrow \text{Ar-O-A} + \alpha\text{-AA}.$$

Cu alte cuvinte, din doi monomeri identici se formează un diaril eter asimetric (eliminând o moleculă de α-aminoacid).Trecând peste faptul că acest proces confirmă o concepţie structurală anterioară a noastră [5] - concepţia zonelor structurale ale aminoacizilor (ilustrată de desfăşurarea ciclului Krebs ureogen, de exemplu), dar care este ceva mai generală (regăsindu-se şi în spira Lynen), se impune precizarea că precursorii (monomerii) se găsesc în taxoni de un nivel foarte modest (este vorba despre corali). Cu toate acestea, sinteza sistemului tetraiodotironinic - compusul (VII) - nu se produce în mod spontan, formarea legăturii eterice fiind sever controlată. Este prezentată în continuare sinteza unei grupe de compuşi pe care am numit-o grupa actinomicinei. Aceasta cuprinde: cinabarina, compusul (VIII); acidul cinabarinic, compusul (IX); tramesanguina, compusul (X); actinomicina D, compusul (XI) şi xantomatina, compusul (XII). Compuşii (VIII), (IX), (X) şi (XII) sunt, formal vorbind, aminoacizi, în timp ce compusul (XI) este un diciclo-peptid. Formarea sistemului de bază, sistemul fenoxazinic, decurge, spre deosebire de situaţia semnalată în cazul libdocedrolului, cu închiderea ciclului format după stabilirea legăturii eterice. Aceasta se produce cu mare probabilitate concomitent cu stabilirea legăturii N-Ar. În orice caz, tendinţe de separare a etapelor sintezei în prezent nu sunt sesizabile. Deosebit de important rămâne însă faptul că asistăm la un proces evolutiv cert, în sensul că stabilirea legăturii O-Ar pe calea dehidrogenării avansează prin stabilirea cu aceleaşi mijloace a legăturii N-Ar. Să remarcăm faptul că este o evoluţie de la metabolismul ternar (C, H, O) la cel cuaternar (C, H, O, N), cu atât mai notabilă cu cât compuşii (VIII), (IX) şi (X) sunt sintetizaţi de vegetale tipice (i.e. plante verzi), compusul (XI) fiind prezent în unele microorganisme (care au amplificat sinteza prin metilare şi ataşarea a două structuri ciclopeptidice), iar compusul (XII) - xantomatina fiind pigment optic la insecte şi, de asemenea, pigment al crustaceilor.

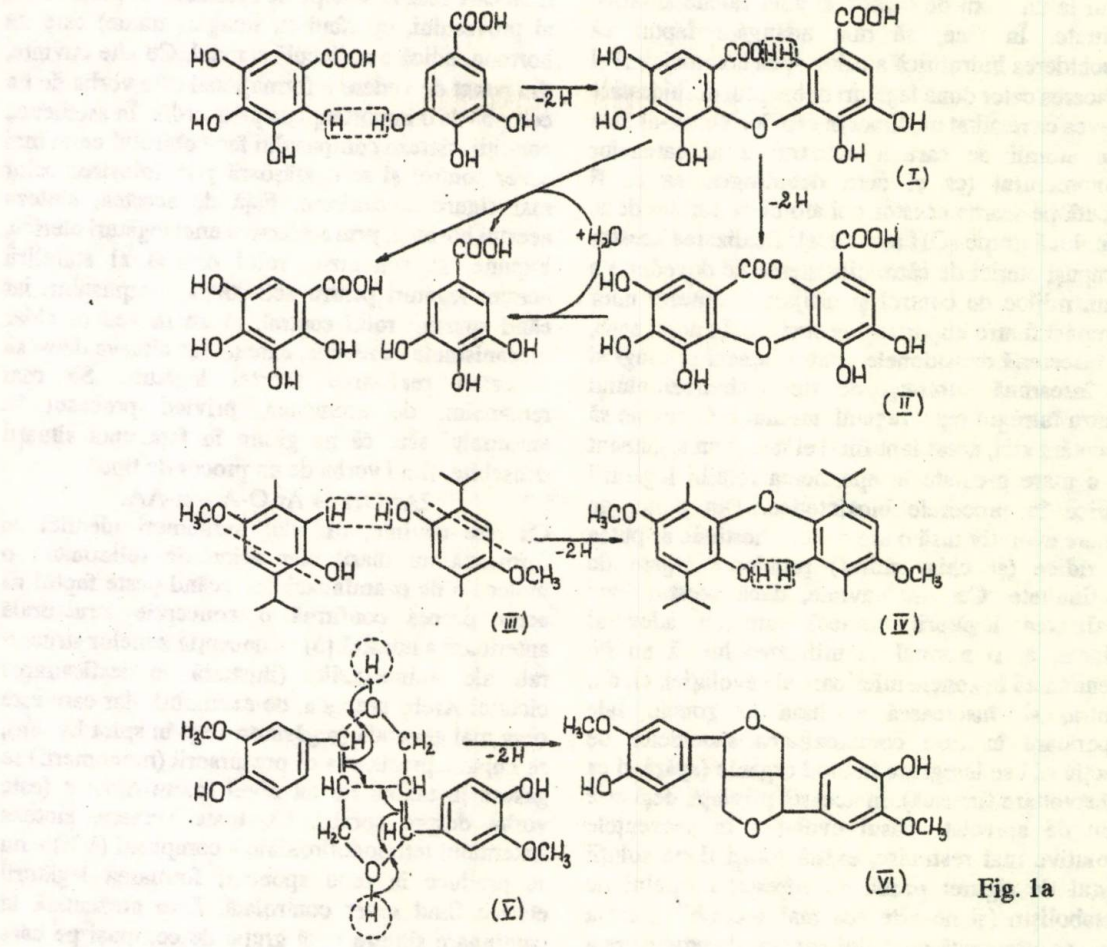


Fig. 1a

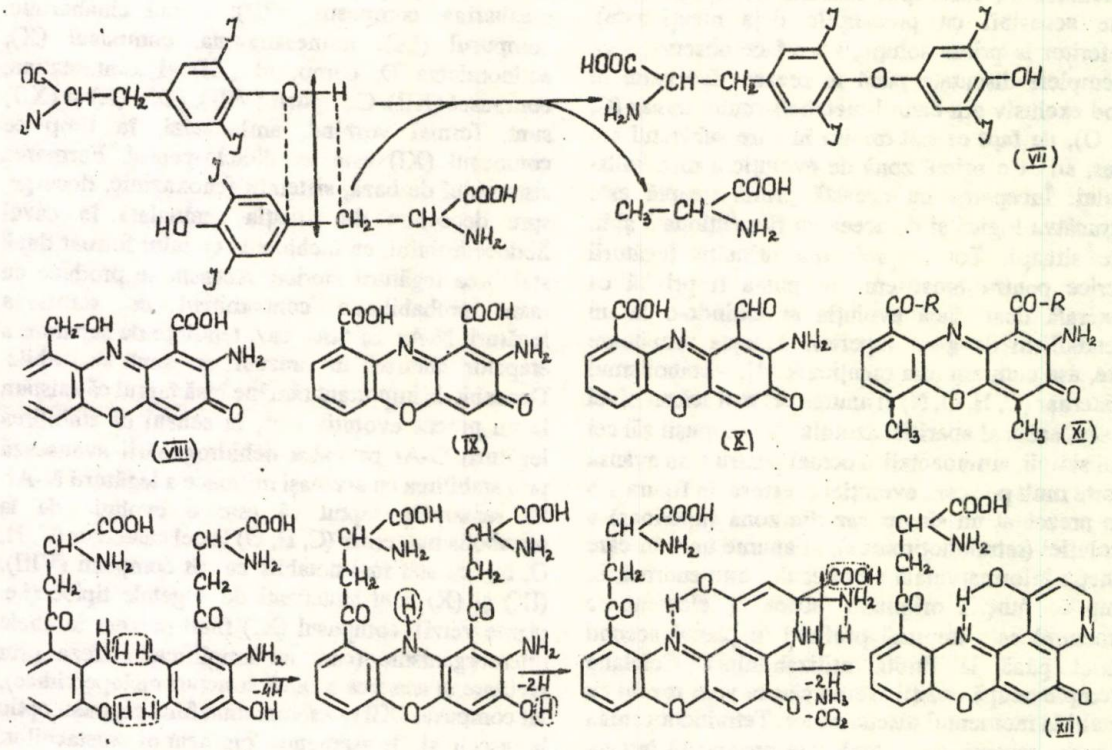


Fig. 1b

În privința compusului (XI) este de reținut faptul că structura ciclopeptidică este corespunzătoare nivelului inferior al taxonului (microorganism), legătura peptidică în această situație coexistând cu legătura esterică (momentul în care cele două legături înrudite -COO- și -CO-NH- încă nu s-au separat). În ceea ce privește compusul (XII), acesta constituie o nouă dovadă a evoluției procesului, în sensul că cea de a doua catenă laterală evoluează (ca și în cazul pinorezinolului) tot pe aceeași linie a formării dehidrogenante a legăturii C-N (întocmai ca la legătura C-O). De asemenea, în această situație se mai observă un lucru foarte rar (eliminarea ciclizantă a unei molecule de NH_3 între două grupe $-NH_2$, întocmai ca în cazul sintezei nucleului porfirinic). De asemenea, un fapt, care nu este rar (decarboxilarea), amintește și el procesul decarboxilării din secvența biosintetică a formării structurii porfirinice. În privința celor trei compuși vegetali, este foarte probabil ca formarea lor să pornească tot de la precursorul xantomatinei, însă procesul scindării radicalului alanil cu mare probabilitate decurge printr-un mecanism care, cel puțin în etapa finală, este oxidativ (și foarte probabil dehidrogenant). Eliminarea (oxidativă sau nu) a restului alanil, ca și în cazul sintezei hormonului tiroidian (tetraiodotironina) face trimitere la același principiu al zonelor structurale. În fine, trebuie subliniat în mod special faptul că, odată cu ridicarea gradului de evoluție al taxonului, apar (cazul xantomatinei) prelucrări superioare ale structurilor edificate prin realizarea legăturilor eterice de tip di arilic.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (București), **45**, nr. 12, 1994, p. 1118
2. MOREAU, C., Moisissures toxiques dans l'alimentation, Ed.P.Lechevalier, Paris, 1968, p. 61
3. BODEA, C., Biochimie vegetală, II, Ed. Academiei RSR, 1965, p. 1226
4. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (București), **45**, nr. 2, 1994, p. 157
5. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (București), **44**, nr. 1, 1993, p. 79

M. ZAMFIR

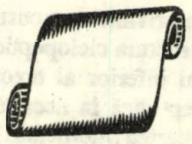
REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

Cronică



Al XXIV - LEA SIMPOZION INTERNAŢIONAL "CALPHAD 1995" KYOTO,JAPONIA , 21 - 26 MAI 1995

Simpozionul Internaţional de Termodinamică "CALPHAD 1995", s-a desfăşurat la Kyoto, Japonia. Această manifestare ştiinţifică anuală, a relevat importanţa deosebită a termodinamicii în ansamblul chimiei fizice, realizându-se, de asemenea, dialoguri ştiinţifice între cercetători, oameni de ştiinţă şi utilizatori din diferite industrii.

La "CALPHAD' 95", au participat peste 200 de persoane din circa 30 de ţări; cu lucrări prezentate în sesiunea plen şi sesiunea postere pe tema cercetării şi dezvoltării termodinamicii chimice ramură de bază a ştiinţei interdisciplinare a chimiei fizice. De remarcat prezenţa participanţilor din ţări cu experienţă în domeniul respectiv cum sunt: Suedia, Franţa, Germania, China, U.S.A., Japonia, Austria, India, Anglia, Spania etc. Printre ţările mai sus menţionate s-a remarcat şi prezenţa României pentru prima dată ca urmare a colaborarii fructuoase dintre S. C. Matpur S.A. şi Universitatea Politehnica, Departamentul de Chimie Fizică Aplicată şi Electrochimie din Bucureşti.

Lucrările ştiinţifice în număr de 143 dintre care prezentări orale 90 şi peste 53 postere au fost organizate în cadrul a 15 secţiuni:

1. Studii de bază I - Termodinamica statistică;
2. Studii de baza II - Termodinamica statistică;
3. Termodinamica ceramicii;
4. Calcule I termodinamice şi diagrame de fază;
5. Calcule II termodinamice şi diagrame de fază;
6. Termodinamica şi stabilitatea fazei în cazul aliajelor metalice pentru compuşi I;
7. Termodinamica şi stabilitatea fazei în cazul aliajelor metalice pentru compuşi II;
8. Calcule termodinamice III şi diagrame de fază;
9. Cinetica transformării de fază;
10. Studii experimentale;
11. Termodinamica şi cinetica oţelurilor;
12. Diagrame de fază şi termodinamica semiconductorilor;
13. Termodinamica oxizilor şi halogenurilor supraconductoare;
14. Studii de bază III şi proprietăţi de bază;
15. Modelări şi simulări.

Lucrările au cuprins rezultatele cercetărilor experimentale şi teoretice,ale modelării chimiei fizice şi matematice a termodinamicii care guvernează procesele şi operaţiile industriale, simularea, conducerea cu calculatorul, tendinţe ferme de dezvoltare teoretică şi practică a diverselor procese.

O clasificare a cercetărilor prezentate poate fi facută în funcţie de:

- modalitatea de cercetare: generală, concepte fundamentale,experimentale, tehnici, modele, simulare;
- subiecte: concepte noi în ceea ce priveşte calculul computerizat al curbelor spinodale în sisteme binare şi multicomponente;predicţii şi tendinţe în aliaje multicomponente; metoda "cluster" pentru calculul echilibrului de fază în soluţii solide cu tranziţii magnetice; diagrame de faze in sisteme pseudo-binare; predicţii termodinamice şi echilibre de fază în sisteme oxidice de interes industrial; echilibre solid-lichid la temperaturi ridicate pentru *n*- alcani; simulare de procese cinetice în cazul superaliajelor; transformări difuzionale;
- natura materialelor supuse investigaţiilor: compuşi metalici, aliaje, oţeluri, materiale semiconductoare; materiale supraconductoare de tipul oxizi şi halogenuri; materiale ceramice;
- studii termodinamice asupra unor tipuri variate de sisteme precum: Zr_2O_2-CeO_2-$LaO_{1.5}$; CeO_2-ZrO_2; Al_2O_3-SiO_2; Al-Co-Ni; Ni-Al-Ti; Co-Al; Al-Li-Mg; 2-propanol-apă; Au-Na; CdTe- ZnTe; Y- Ba-Cu-O; Co- Cu- B etc.
- forma materialului supus investigării termodinamice şi cinetice: particule şi granule solide; solide poroase; filme depuse prin metode diferite, pulberi metalice, medii bifazice, soluţii solide de compuşi organici, compuşi amorfi.

S-a remarcat intensificarea cercetărilor în ceea ce priveşte baza de date termodinamice pentru un număr foarte mare de compuşi precum: compuşi binari, aliaje multicomponente, sisteme intermetalice, hidruri metalice, oţeluri speciale, semiconductori III - V, ceramică pe bază de zircona.

O atenţie deosebită a fost acordată aspectelor legate de: dependenţa de temperatură a căldurii specifice pentru aliaje multicomponente; termodinamica transformării martensitice în oţeluri; evaluarea termodinamică a sistemelor ternare cu siliciu; estimarea şi controlul compoziţional al incluziunilor metalice; deplasarea entalpiei în compuşi intermetalici; simularea difuziunei în sisteme multicomponente; calcularea energiei totale în amestecuri de soluţii; noi date calorimetrice în sisteme diferite; coeficienţi de activitate.

S-au făcut demonstraţii computerizate în ceea ce priveşte noutăţile de ultimă oră din domeniul termodinamicii:

- Hypertext cu MS Windows 3.1 util pentru studenţi în scopul învăţării diagramelor de fază şi diagramelor de echilibru;
- Lukas Shell în DOS pentru calculul diagramelor de fază şi a funcţiilor termodinamice pentru sisteme binare;
- Chem Sage 3.1. - Version 3.1. baza de date privind calculul computerizat al funcţiilor termodinamice şi al echilibrului chimic pentru substanţe pure;
- Malt 2 (English Version) în MS-DOS conţine calcule termodinamice mult mai sofisticate: baza de date privind proprietăţile termodinamice ale compuşilor în stări de agregare diferite: solid, lichid, gaz; calculul echilibrului chimic şi construcţia diagramelor de potenţial chimic etc.: solid, lichid, gaz; calculul echilibrului chimic şi construcţia diagramelor de potenţial chimic etc.

Următorul Simpozion Internaţional CALPHAD XXV 1996 va avea loc la Genova.

M. GHEORGHIŞOR

Manifestări ştiinţifice internaţionale

● 55th World Congress of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, FIP 95
(Al 55-lea Congres Mondial de Farmacie şi Ştiinţe Farmaceutice FIP 95)
- 27august-1septembrie 1995
Stockholm, Suedia
-Informaţii: FIP Congress and Conferences, 5 Andries Bickerweg, 2517 JP La Haye, Pays Bas

● 46th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE46)
(A 46-a Conferinţă Anuală a Societăţii Internaţionale de Electrochimie)
-27 august-1 septembrie 1995
Xiamen, China
-Informaţii: C.J. Lin
ISE-46 Secretariat
P.O. Box 1995, Xiamen University, Xiamen 361 005, China

● Seventh International Conference on Bioinorganic Chemistry (ICBIC 7)
(A şaptea Conferinţă Internaţională de Chimie Bioanorganică)
-3-8 septembrie 1995
Lubeck, Germania
-Informaţii: A.X. Trautwein,
ICBIC 7, Institut Fur Physik,
Medizinische Universitat,
Ratzeburger Allee 160,
D-23538 Lubeck, Germania

● European Science Foundation Conference on Plasticity of Materials: Key Issues in Materials Plasticity
(Conferinţa Fundaţiei Europene de Ştiinţă privind Plasticitatea Materialelor. Probleme Importante ale Plasticităţii Materialelor)
-6-11 septembrie 1995
Aghia Pelaghia, Creta, Grecia
-Informaţii: V. Allspach,
E.S.F., 1 quai Lezay- Marnesia,
F-67080 Strasbourg, France

● 5th Workshop on Chemistry and Fate of Modern Pesticides
(Al cincilea Atelier de Chimia şi Perspectiva Pesticidelor Moderne)
-6-8 septembrie 1995
Paris, Franţa
-Informaţii: M.C. Hennion, ESPCI,Lab. Chimie Analytique, 10, Rue Vauquelin, F-75005 Paris, Franţa

● Eleventh FECHEM Conference on Organometallic Chemistry
(A unsprezecea Conferinţă de Chimia Compuşilor Organometalici)
-10-15 septembrie 1995
Parma, Italia
-Informaţii: M. Catellani
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale, Viale delle Scienze,
I-43100 Parma, Italy

● Tenth European Conference on Chemical Vapour Deposition
(A zecea Conferinţă Europeană privind Depunerea Chimică în Fază de Vapori)
- 10-15 septembrie 1995
Jesolo Lido, Veneţia, Italia
-Informaţii: EURO CVD 10
c/o Studio Ongaro Elab, Dati,
Casella aperta 9, Padova Interporto, I-35127 Padova, Italia

● Euro-Fillers 95: International Conference on Fillers in Polymers
(Conferinţa Internaţională privind Agenţii de Umplutură pentru Polimeri)
-11-14 septembrie 1995
Mulhouse, Franţa
-Informaţii: E. Papirer
CRPCSS - CNRS, 24,av. Pdt. Kennedy, F-68200 Mulhouse, France

● Interfacial Phenomena in Composite Materials ' 95
(Fenomene la Interfaţă în Materiale Compozite ' 95)
Această conferinţă internaţională se va referi la patru aspecte principale privind fenomenele la interfaţă în materialele compozite: influenţa interfeţei asupra macroproprietăţilor compozitelor; interfaţă şi interfază: caracterizare şi analiză; modelarea interfazei; interfaţă şi interfază: micromecanică în compozite
-11-13 septembrie 1995
Eindhoven, Olanda
Informaţii: Lynsey Roger sau Karyn Mukerjee , Hawksmere,
Tel: +44 (0) 171 824 8257

● CRS Ireland, Special Symposium on Current Topics in Peptide Delivery

(CRS Irlanda, Simpozionul Special pe Probleme Curente în domeniul Producţiei de Peptide)
-20-22 septembrie 1995
Dublin, Irlanda
-Informaţii:CRS Ireland Secretariat, Elan Corporation Research Institute, Trinity College, Dublin 2, Irlande

● 10th International Symposium on Microencapsulation
(Al 10-lea Simpozion Internaţional de Microîncapsulare)
-26-28 septembrie 1995
Austin, S.U.A.
Informaţii: Dr. J.W. McGinity, Drug Dynamics Institute, The University of Texas at Austin, College of Pharmacy, Austin, TX 78712-1074, United States

● Third International Workshop Dosimetry for Radiation Processing
(Al treilea Atelier Internaţional de Dozimetrie pentru Procesarea Radiaţiei)
-1-6 octombrie 1995
Hotel le Chantecler, S.te Adele, Quebec, Canada
-Informaţii: John D. Rickey
Far West Technology, Inc.,
330-D South Kellogg
Goleta, CA 93117, USA

● Plastics high Performance Packaging
(Ambalaje din Materiale Plastice de Înaltă Performanţă)
Societatea Inginerilor specialişti în domeniul materialelor plastice, secţiunea europeană organizează cea de a 16-a Conferinţă Internaţională, care va avea loc două zile înaintea expoziţiei K '95.
-3-4 octombrie 1995
Dusseldorf, Germania
-Informaţii: Robert de Craene la Rigi Media, Antwerp
Tel: +323 541 7755
Fax: +323 541 8425

● European Science Foundation Conference on Metal Clusters in Chemistry
(Conferinţa Fundaţiei Europene de Ştiinţă privind Clusterii de Metale în Chimie)
-6-11 octombrie 1995
Mt S.te Odile, Franţa
-Informaţii: V. Allspach, E.S.F.,
1 quai Lezay-Marnesia,
F-67080 Strasbourg, France

● 2nd International Cosmetics Symposium (ICOS): Cosmetics towards the year 2000
(Al doilea Simpozion Internaţional de Cosmetice -ICOS-: Produsele cosmetice ale anului 2000)
-23-24 octombrie 1995
Eskisehir, Turcia
-Informaţii: Dr. Yasemin Yazan
Anadolu Universitesi Eczacilik Fakultesi, Farmasotik Teknoloji Anabilim Dali, Kosmetoloji Bilim Dali26 470 Eskisehir, Turquie

● **Marichem ' 95**
Programul întâlnirii are ca scop comunicările în legătură cu transportul produselor chimice în vrac şi reflectarea viitorului în legislaţie, creşterea zonelor şi dezvoltarea tehnică.
-28-30 noiembrie 1995
Koln, Germania
-Informaţii: Marichem Secretariat
Tel: +44 (0) 171 436 9774
Fax: +44 (0) 171 436 5694

● 6th International Symposium on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation
(Al şaselea Simpozion Internaţional privind Oxigenul şi Oxidarea Catalitică Omogenă)
-14-16 aprilie 1996
Leeuwenhorst Congress Centre,
Noordwijkerhout, Olanda
-Informaţii: The Netherlands PAON,
Shipholweg 94, NL-2316 XD Leiden, The Netherlands

● 10th International Symposium on Homogeneous Catalysis
(Al zecilea Simpozion Internaţional de Cataliză Omogenă)
- 11-16 august 1996
Princeton University, Princeton, USA
-Informaţii: ISHC10 Secretariat
Conference Services, 71 Unversity Place,
Princeton University, Princeton,
New Jersey 08544-1003, USA

NF

ORGANIZAŢIE PATRONALĂ A PRODUCĂTORILOR DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA

"NITROFOSFOR"

Înfiinţată în anul 1995 organizaţia cuprinde toate combinatele chimice din România, care au produs şi produc îngrăşăminte chimice

NF

✳ Organizaţia este persoană juridică, constituită pe criteriul ramurei de activitate, autonomă, neguvernamentală, apolitică, fără realizare de profit

✳ Organizaţia se ocupă cu problemele tehnice, economice, comerciale şi sociale, ale combinatelor chimice producătoare de îngrăşăminte din România

Organizaţia răspunde la orice solicitare legată de activitatea combinatelor producătoare de îngrăşăminte chimice

NITROFOSFOR **N F**

Bucureşti

Splaiul Independenţei 202A, etaj 6, camera 20-21

Tel/Fax : 01/638 40 70/ 234

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.

On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

***Subscriptions** can be made at the following address:*
CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60

***Subscription price** :US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice

Universul culorilor, într-un singur nume

POLICOLOR s.a.

BUCHAREST - ROMANIA
51, Theodor Pallady Av.
Phone: 01/630 57 30, Telex: 10 497
Fax: 01/321 22 72

Șansa Dumneavoastră de eliminare a stressului în realizarea dorințelor de eleganță și confort, la cele mai mici prețuri prin folosirea produselor noastre!

PENTRU ÎNTREȚINEREA AUTOTURISMELOR, AUTOVEHICULELOR:

FERUGINOL	545	soluție de îndepărtare a ruginii și fosfatare
DECALUX	P 479	decapant pastă pentru pelicule vechi
TOP DECANOL	D 279	decapant lichid pentru pelicule vechi
MAGNACHIT	6755	chituri poliesterice
ULTRACHIT	6756	chituri poliesterice
REPOXAD	3207	chituri epoxidic anticoroziv
NITROCHIT	2247	chit nitrocelulozic
GRUANT		grunduri anticorozive
EXTRACOREC	2110	grunduri cu uscare rapidă
GUDROPOL	3208	grund anticoroziv epoxi-poliamidic
EMAUR	5001	emailuri auto
EMASOLV	5065	diluant pentru emailuri auto
AUTOVOPANT	1205	mastic anticoroziv și antifonic
CARBUROL	2790	soluție pentru curățatea carburatoarelor
RADIPOL	30, 40,	lichid antigel
CLARVIZOL		lichid pentru curățat parbrize
POLUXIL	611	lichid lustruit
SOLODERM		pastă pentru spălarea mâinilor
TURBOSOLV		lichid pentru spălare motor

EMAILURI PENTRU RETUȘ

EMA SPRAY		sprayuri retuș
LUXACRIL	4300	emailuri acrilice opace
METACRIL	4305	emailuri acrilice metalizate
ACRILAC	4305	lac acrilic

PENTRU ÎNTREȚINEREA LOCUINȚEI

CERADEZIN		adeziv pentru gresie, faianță
TAPEFIX		adeziv pentru tapet
VINAROM	8206	vopsea diluabilă cu apă pentru interior
POLILUX	8205	vopsea diluabilă cu apă pentru interior și exterior
PALUX	6209	lac lucios pentru parchet
SUPERPALUX	6219	lac lucios și mat pentru parchet și lemn
ALSATIL	5072	emailuri pentru lemn și metal
PROXILIN 1 și 2		grunduri anticarie și antifungii

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

Produce:

- **hidroxid de sodiu soluție 50% NaOH solid și fulgi**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC - s)**
- **oxoalcooli (octanol, n-butanol, izobutanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform)**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, ierbicide, acaricide).**
- **produse pentru tratarea semințelor**

✻ Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
✻ Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și America)
✻ Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
✻ Oferă la export peste 30 de produse dintre care:

- **PVC suspensie**
- **sodă caustică**
- **solvenți clorurați**
- **glicoli**
- **amine**
- **lindan**

✻ Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții

CHIMINFORM DATA S.A.

octombrie 1995, vol.46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (10) - 1995
ISSN 0034 - 7752

E-1446

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

10 '95

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

Produce:

- **hidroxid de sodiu soluție 50% NaOH solid și fulgi**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC - s)**
- **oxoalcooli (octanol, n-butanol, izobutanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform)**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, ierbicide, acaricide).**
- **produse pentru tratarea semințelor**

✻ Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
✻ Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și America)
✻ Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
✻ Oferă la export peste 30 de produse dintre care:

- **PVC suspensie**
- **sodă caustică**
- **solvenți clorurați**
- **glicoli**
- **amine**
- **lindan**

✻ Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții

NOU NOU NOU NOU

ORSZÁGOS KÖZPONT 1883 KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

octombrie 1995
vol. 46, pag. 871 - 954
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (10) 871 - 954 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

10

I. PREJMEREANU, I. SEBE și L. FLORU	875-880	Sinteze de s-triazin-Δ^2-pirazoline. V. s-Triazin-Δ^2-pirazoline simetrice
D. PÂRVU și F. CUIBAN	881-887	Sinteza unor noi 2-amino-benzotiazol-6-sulfonamide
D. MANDALOPOL și A. NASTASI	888-892	Evaluarea depunerii cocsului la piroliza unor produse petroliere
M. GHEORGHIȘOR și M. UNGUREANU	893-897	Oxidarea electrochimică a monooctiladipatului
D. BICĂ și L. BICĂ	898-901	Fenomene interfaciale în stabilizarea lichidelor magnetice
D. ITUL și G. MARCU	902-906	Complecși de Co(II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari și atomi adenzi amestecați. Studiul bazicității totale și al apei de constituție din sfera de coordinare
T. ROȘU, D. NEGOIU și F. NEACȘU	907-911	Combinații complexe ale Cu(II)cu liganzi ce conțin atomi donori de azot
C. BECHERESCU, C. RĂDUȚ, G. VASILESCU și L. FILIPESCU	912-919	Efectul antiaglomerant al aminelor terțiare asupra azotatului de amoniu și nitrocalcarului
D. BEJAN și D. BÎLBĂ	920-928	Sorbenți complexanți în analiza chimică anorganică. I. Sorbenți cu matrice minerală
M. PLENICEANU, A. POPESCU, M. PREDA și M. BĂNICERU	929-932	Senzori electrochimici pentru determinarea potențiometrică a Cu(II) și Ni(II)
C. MĂRUȚOIU, V. COMAN, A. PĂTRUȚ și M. DASCĂLU	933-935	Utilizarea 4-(N,N-dietilamino)anilinei (CD-1) la detecția fenolilor separați prin cromatografia pe strat subțire
H.I. NAȘCU și D.I. COMȘULEA	936-943	O aplicație a spectrometriei prin fluorescență de raze X (FRX) în analiza chimică a aluminosilicaților
G. TUDORACHE și M.I. IONIȚĂ	944-947	Epurarea recuperativă a apelor reziduale rezultate din procesele de nichelare prin schimb ionic

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

• Anunțuri 943 • Biotehnologie 948 • Cronică 911, 919 • Recenzii 906, 928 •

CONTENTS

I. PREJMEREANU, I. SEBE, L. FLORU
s-Triazine-Δ^2-Pyrazolines Synthesis. V. Symmetrical s-Triazine-Δ^2-Pyrazolines 875

D. PÂRVU, F. CUIBAN
Synthesis of Some New 2-Amino-Benzothiazole-6-Sulphonamides 881

D. MANDALOPOL, A. NASTASI
Predictions Regarding the Coke Deposition at the Pyrolysis of Some Oil Products 888

M. GHEORGHIŞOR, M. UNGUREANU
Electrochemical Oxidation of Monooctyl Adipate 893

D. BICĂ, I. BICĂ
Interfacial Phenomena in Magnetic Liquids Stabilization 898

D. ITUL, G. MARCU
Co(II) Complexes with Lacunary Heteropolywolfram Ligands and Mixed Addend Atoms. A Study Regarding the Total Basicity and Constitution Water in the Coordination Area 902

T. ROŞU, D. NEGOIU, F. NEACŞU
Cu(II) Complex Combinations Containing Nitrogen Donor Atoms 907

C. BECHERESCU, C. RĂDUŢ, G. VASILESCU, L. FILIPESCU
The Anticaking Effect of Tertiary Amines upon Ammonium Nitrate and Calcium and Calcium Ammonium Nitrate 912

D. BEJAN, D. BÎLBĂ
Complexing Sorbents in the Inorganic Chemical Analysis. I. Mineral Matrices Sorbents 920

M. PLENICEANU, A. POPESCU, M. PREDA, M. BĂNICERU
Electrochemical Sensors for Cu(II) and Ni(II) Potentiometric Determinations 929

C. MĂRUŢOIU, V. COMAN, A. PĂTRUŢ, M. DASCĂLU
4-(N,N-Diethylamino)Aniline (CD-1) Utilization in Detecting the Phenols Separated by Thin Layer Chromatography 933

H.I. NAŞCU, D.I. COMSULEA
X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) Application in Aluminosilicates Chemical Analysis 936

G. TUDORACHE, M.I. IONIŢĂ
Recoverable Purification of the Waste Waters from the Nickel Plating Processes Using Ion Exchange 944

SOMMAIRE

I. PREJMEREANU, I. SEBE, L. FLORU
Synthèse des s-triazin-Δ^2-pyrasolines. V. s-Triazin-Δ^2-pyrazoline simetriques 875

D. PÂRVU, F. CUIBAN
La synthèse des quelques nouveaux 2-amino-benzothiazol-6-sulfonamides 881

D. MANDALOPOL, A. NASTASI
La prédiction de la sédimentation du coke pendent la pyrolise de quelques produits pétroliers 888

M. GHEORGHIŞOR, M. UNGUREANU
L'oxydation électrochimique du monooctyladipate 893

D. BICĂ, I. BICĂ
Phénomènes interfaciaux pendant la stabilisation des liquides magnetiques 898

D. ITUL, G. MARCU
Des complexes de Co(II) à liants hétéropolywolframiques lacuneux et atomes-adhénsi mélangés. L'étude de la basicité totale et de l'eau de constitution dans la sphére de coordination 902

T. ROŞU, D. NEGOIU, F. NEACŞU
Combinaisons complexes du Cu(II) à liants qui contienent des atoms donneurs d'azote 907

C. BECHERESCU, C. RĂDUŢ, G. VASILESCU, L. FILIPESCU
L'effet antiagglomérant des amines tertiaires sur l'azotate d'ammonium et du nitrocalcaire 912

D. BEJAN, D. BÎLBĂ
Sorbents complexants dans l'analyse chimique anorganique. I. Sorbents à matrice mineralle 920

M. PLENICEANU, A. POPESCU, M. PREDA, M. BĂNICERU
Sensors électrochimiques pour la détermination potentiomètrique du Cu(II) et Ni(II) 929

C. MĂRUŢOIU, V. COMAN, A. PĂTRUŢ, M. DASCĂLU
L'utilisation de 4-(N,N-diéthylamino)aniline (CD-1) pour la détection des phénols séparés par chromatographie en couche mince 933

H. I. NAŞCU, D.I. COMSULEA
Une application de la spectromètrie à travers la fluorescence X (FX) dans l'analyse chimique des aluminosilicates 936

G. TUDORACHE, M.I. IONIŢĂ
L'épuration recuperative des eaux résiduelles résultees du processus de nickelage par échange ionique 944

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

I. PREJMEREANU, I. SEBE, L. FLORU
Synthesen von 1-Triazin-Δ^2-pyrazolinen. V. Symmetrische s-Triazin-Δ^2-pyrazoline 875

D. PÂRVU, F. CUIBAN
Synthese von neuen 2-Aminobenzothiazol-6-sulfonamiden 881

D. MANDALOPOL, A. NASTASI
Vorhersagung der Koksabscheiß dung bei der Pyrolyse von Erdölprodukten 888

M. GHEORGHIŞOR, M. UNGUREANU
Elektrochemische Oxydation des Monooktyladipates 893

D. BICĂ, I. BICĂ
Grenzfläß chenerscheinungen in der Stabilisation der Magnetflüssigkeiten 898

D. ITUL, G. MARCU
Co(II)-Komplexe mit lückenhaften Heteropolywolfram-Liganden und gemischten bindenden Atomen. Studium betreffend die Gesamtbasizität und das Bildungswasser der Koordinierungssphäre 902

T. ROŞU, D. NEGOIU, T. NEACŞU
Komplexe Verbindungen von Cu(II) mit Liganden, die stickstoffspendende Atome enthalten 907

C. BECHERESCU, C. RĂDUŢ, G. VASILESCU, L. FILIPESCU
Zusammenballungshemmende Wirkung der tertiären Amine auf Ammoniumnitrat und Nitrokalk 912

D. BEJAN, D. BÎLBĂ
Komplexbildende Sorbenzien in der chemischen anorganischen Analyse. I. Sorbenzien mit mineralischer Matrix 920

M. PLENICEANU, A. POPESCU, M. PREDA, M. BĂNICERU
Elektrochemische Sensoren zur potentiometrischen Bestimmung von Cu(II) und Ni(II) 929

C. MĂRUŢOIU, V. COMAN, A. PĂTRUŢ, M. DASCĂLU
Anwendung von 4-(N,N-Diäthylamino)anilin (CD-1) bei der Entdeckung von chromatographisch getrennten Phenolen an dünner Schicht 933

N.I. NAŞCU, D.I. COMSULEA
Eine Anwendung der Röntgenstrahlenfluoreszenz-Spektroskopie (FRX) in der chemischen Analyse von Aluminiumsilikaten 936

G. TUDORACHE, M.I. IONIŢĂ
Rekuperativreinigung der aus den Ionenaustausch-Vernickelungsvorgängen entstehenden Abwässer 944

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И. ПРЕЖМЕРЕАНУ, И. СЕБЕ, Л. ФЛОРУ
Синтезы s-триазин-Δ^2-пиразолинов. V. s-триазин-Δ^2-симметрические пиразолины 875

Д. ПЫРВУ, Ф. КУИВАН
Синтез некоторых новых 2-амино-бензотиазол-6-амидов сульфокислоты 881

Д. МАНДАЛОРОЛ, А. НАСТАСИ
Прогнозирование осаждения кокса в процессе пиролиза некоторых нефтепродуктов 888

М. ГЕОРГИШОР, М. УНГУРЕАНУ
Электрохимическое окисление монооктилэфира адипиновый кислоты 893

Д. БИКЭ, И. БИКЭ
Межлицевые явления при стабилизации магнетических жидкостей 898

Д. ИТУЛ, Г. МАРКУ
Комплексы Co(II) с пробелыми гетерополивольфрамистыми лигандами и с смешаными атомами-адезин. Исследование общей основности и конституционной воды в сфере координации 902

Т. РОШУ, Д. НЕГОЮ, Ф. НЕАКШУ
Комплексные соединения Cu(II) с лигандами которые содержают атомы-доноры азота 907

К. БЕКЕРЕСКУ, К. РЭДУЦ, Г. ВАСИЛЕСКУ, Л. ФИЛИПЕСКУ
Противонакопительный эффект третичных аминов на азотнокислого аммония и на нитроизвестняка 912

Д. БЕЖАН, Д. БЫЛБЭ
Комплексирующие сорбенты в неорганическом химическом анализе 920

М. ПЛЕНИЧЕАНУ, А. РОРЕСКУ, М. ПРЕДА, М. БЭНИЧЕРУ
Электрохимические чувствители для потенциометрического определения Cu(II) и Ni(II) 929

К. МЭРУЦОЮ, В. КОМАН, А. ПЭТРУЦ, М. ДАСКЭЛУ
Использование 4-(N,N-диэтиламино)анилина (CD-1)-при отыскании фенолов отделённых путём тонкослойной хроматографии 933

Х.И. НАШКУ, Д.И. КОМСУЛЕА
Применение спектрометрии путём рентгеновской флуоресценции (РФ) в химическом анализе алюмосиликатов 936

Г. ТУДОРАКЕ, М.И. ИОНИЦЭ
Рекуперативный возвратсточных вод из никелированних процессов, путём ионообмена 944

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

IOAN PREJMEREANU
ION SEBE
LUCIAN FLORU

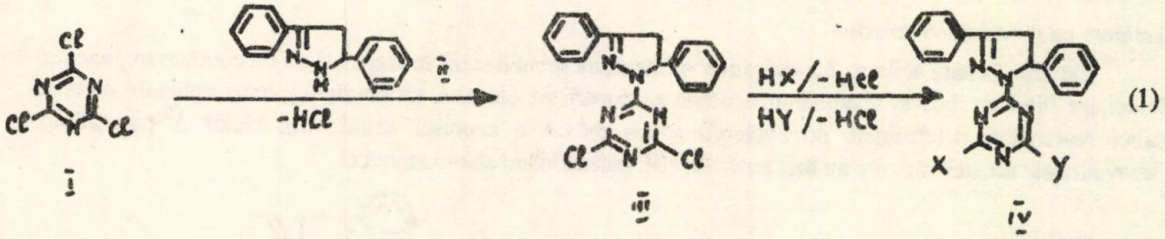
Sinteze de *s*-triazin-Δ^2-pirazoline

V. *s*-Triazin-Δ^2-pirazoline simetrice

C.Z.: 547.873

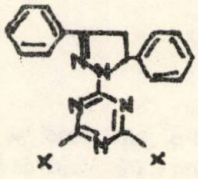
The symmetrical s-triazine-Δ^2-pyrazolines are got by substituting 2 chlorine atoms from the initial cyanuril chloride molecule with the same X-H nucleophilic agent of the ammonia, pyperidine, morpholine, cyclohexylamine, aniline, metanilic acid, sulphanilic acid, water, methanol type. The synthesis yields, in case of the direct condensation method, are 6.1-82.1% higher than in case of the distinct step condensation, but function of the nucleophilic agent and respectively, of the intermediate monochlorine-s-triazine-Δ^2-pyrazolines structure.

Diclor-*s*-triazin-Δ^2-pirazolina sintetizată de autori [1] reacţionează cu amine şi oxiderivaţi în etapele II şi III de condensare (reacţia 1), rezultând o diversitate de *s*-triazin-Δ^2-pirazoline. Se cunoaşte faptul că diferenţe structurale minime determină în multe cazuri comportări diferite din punct de vedere al proprietăţilor optice în cazul utilizării unor astfel de compuşi ca albitori optici [2].



I II III IV (1)

În cadrul acestui studiu se prezintă sinteza unor *s*-triazin-Δ^2-pirazoline simetrice V, acestea fiind considerate acele produse în care substituirea a doi atomi de clor din molecula iniţială de clorură de cianuril I s-a realizat cu acelaşi agent nucleofil.



V

Studiul acestui grup de compuşi este important în vederea determinării influenţelor asupra absorbţiei în UV şi a remisiei de fluorescenţă induse atât de substituentul 3,5-difenil-Δ^2-pirazolin-1-il, cât şi a substituenţilor X grefaţi pe nucleul *s*-triazinic.

În funcţie de etapa de condensare, în care are loc acilarea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei, s-au realizat trei variante de sinteză a *s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor simetrice V care sunt prezentate în lucrare.

Chim. IOAN PREJMEREANU, S.C. Gelcap S.R.L., Bucureşti, dr. chim. ION SEBE,
prof.dr.ing. LUCIAN FLORU, Universitatea Politehnica Bucureşti

Partea experimentală

Sinteza 1-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei (structura IX) conform reacției 4

0,001 M de 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolină reacționează cu 0,0044 M amoniac soluție 25% în dioxan la reflux. Produsul brut se recristalizează din acetonă, conducând la cristalele albe cu p.t.=260-262°C și randamente de 84,6%.

În mod similar s-au obținut structurile X-XIII.

Sinteza 1-[4,6-bis-(3'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei (structura XIV) conform reacției 4

0,0005 M de 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolină reacționează cu 0,001 M sare de sodiu a acidului metanilic în dioxan hidratat la reflux. Se menține *p*H la 7,5-8 cu soluție apoasă de carbonat de sodiu. Suspensia roșcată obținută se prelucrează prin extracție apoasă, acidulare, filtrare, spălare cu apă, uscare și recristalizare din DMF, rezultând cristale alb-gălbui cu p.t.=274°C cu descompunere și randament de 78,6%.

În mod similar s-a sintetizat și structura XV.

Sinteza 1-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei (structura IX) conform reacției 5b

0,001 M de 1-(4-amino-6-clor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolina reacționează cu 0,0022 M amoniac soluție 25% în dioxan la reflux. Rezultă, după recristalizare din acetonă, cristale albe cu p.t.=260-262°C și randament de 85,6%.

În mod similar s-au obținut și structurile X, XII-XV.

Sinteza 1-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei (structura XVII) conform reacției 4

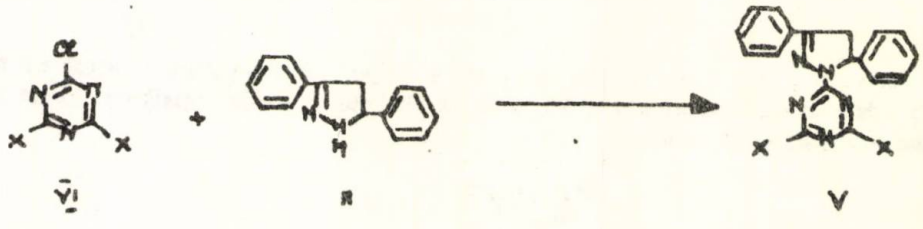
0,0005 M de 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolină reacționează cu 0,001 M metoxid de sodiu în dioxan la 80°C. După recristalizare din alcool metilic rezultă cristale albe cu p.t.=173-174°C și randament de 73,4%.

În mod similar s-a obținut și structura XVI.

Rezultate și discuții

Acilarea cu monoclor-s-triazine

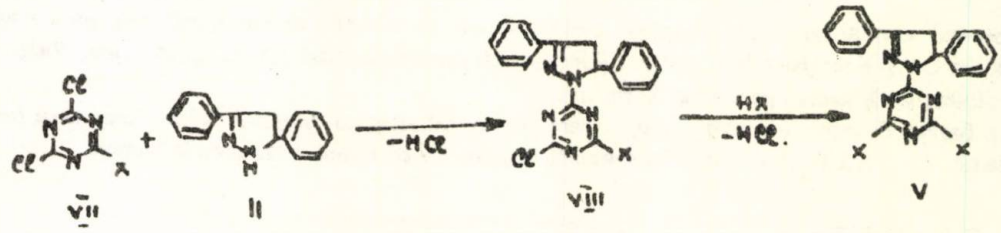
Varianta în care acilarea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei se realizează în etapa a treia de condensare, agentul de acilare fiind un derivat disubstituit simetric al clorurii de cianuril, nu prezintă interes aplicativ datorită slabei reactivități determinată de nucleofilicitatea redusă a azotului aminic din ciclul Δ^2-pirazolinic. Dezavantajele acestei variante au fost analizate [3], determinând abandonarea ei.



VI II V (2)

Acilarea cu diclor-s-triazine

Varianta în care acilarea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei se realizează în etapa a doua de condensare conform schemei de reacții 3 a prezentat interes, din punct de vedere al sintezei aceleiași structuri finale V, prin două metode diferite în vederea confirmării structurii chimice a acestora.

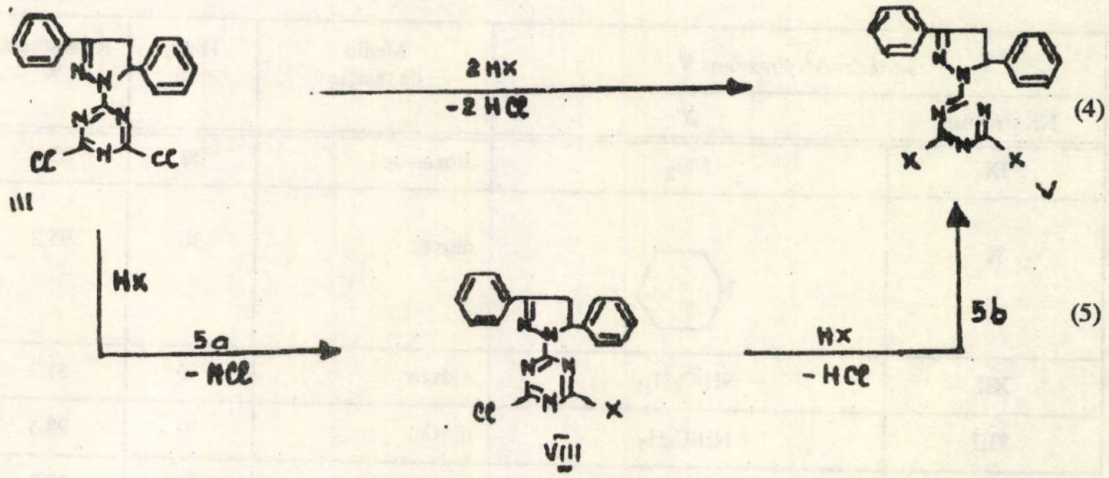


VII II VIII V (3)

Prin această metodă a fost sintetizată 1-[4,6-bis(4-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-Δ^2-pirazolina.

Acilarea cu clorură de cianuril

Derivaţii *s*-triazin-Δ^2-pirazolinici simetrici V au fost obţinuţi, cu excepţia structurii menţionate la acilarea cu diclor-*s*-triazine, prin varianta în care acilarea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei are loc în etapa întâi de condensare cu clorură de cianuril, urmând apoi acilarea agentului nucleofil HX în etapa a doua şi a treia de condensare. Sinteza derivaţilor simetrici prin această variantă s-a realizat atât direct, conform reacţiei 4, cât şi pe etape, conform schemei de reacţii 5, când s-a realizat şi separarea produselor intermediare bicondensate VIII.

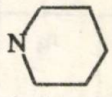
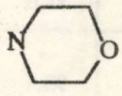


Sinteza monoclor-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor VIII a fost studiată în [1, 3], în această lucrare analizându-se doar etapa de condensare în vederea obţinerii derivaţilor simetrici de tipul V, respectiv condiţiile reacţiei 5b.

Rezultatele obţinute şi condiţiile de sinteză în cazul variantei de reacţie 4 sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

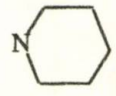
SINTEZA DIRECTĂ A *s*-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINELOR SIMETRICE V CONFORM REACŢIEI 4

s-triazin-Δ^2-pirazolina V		Mediu de reacţie	Timp, min	Temperatura, °C	Randament, %
Nr.structură	*X*				
IX	NH_2	dioxan-apă	60	100	84,6
X		dioxan	30	100	93,4
XI		dioxan	60	100	60,0
XII	$NH\text{-}C_6H_{11}$	dioxan	60	100	45,6
XIII	$NH\text{-}C_6H_5$	dioxan	30	100	98,2
XIV	$NH\text{-}C_6H_4SO_3H$ (3)	dioxan-apă	60	100	78,6
XV	$NH\text{-}C_6H_4SO_3H$ (4)	dioxan-apă	60	100	44,5
XVI	OH	dioxan-apă	60	100	92,7
XVII	OCH_3	dioxan-metanol	30	80	73,4

În cazul adoptării variantei schemei de reacţii 5, randamentele reacţiei de acilare, respectiv de substituire, a monoclor-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor VIII conform reacţiei 5b, prezentate în tabelul 2, sunt mai mari decât randamentele corespunzătoare condensării simultane a ambilor atomi de clor din diclor-*s*-triazin-Δ^2-pirazolina III.

Tabelul 2

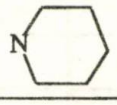
SINTEZA INDIRECTĂ A *s*-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINELOR SIMETRICE V CONFORM REACŢIEI 5b LA TEMPERATURA DE 100°C

s-triazin-Δ^2-pirazolina V		Mediu de reacţie	Timp, min	Randament, %
Nr. structură	*X*			
IX	NH_2	dioxan-apă	30	85,6
X		dioxan	30	95,3
XII	NH-C_6H_{11}	dioxan	30	51,2
XIII	NH-C_6H_5	dioxan	30	98,5
XIV	NH-$C_6H_4SO_3H$ (3)	dioxan-apă	60	88,2
XV	NH-$C_6H_4SO_3H$ (4)	dioxan-apă	90	45,2
XVI	OH	dioxan-apă	30	94,3

Randamentele de sinteză în cazul variantei reacţiei 4 sunt mult superioare celei ale schemei de reacţii 5, dacă se compară cu randamentele globale ale reacţiilor 5a şi 5b aşa cum reiese din tabelul 3.

Tabelul 3

RANDAMENTELE SINTEZEI *s*-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINELOR SIMETRICE V ÎN CONDIŢIILE REACŢIILOR 4 ŞI 5

s-triazin-Δ^2-pirazolina V		Randament, %				$\frac{\eta_{5a+5b}}{\eta_4} \cdot 100$
Nr. structură	X	η_{5a}	η_{5b}	η_{5a+5b}	η_4	
IX	NH_2	77,0	85,6	65,9	84,6	77,9
X		53,8	95,3	51,3	93,4	54,9
XII	NH-C_6H_{11}	59,6	51,2	30,5	45,6	66,9
XIII	NH-C_6H_5	81,3	98,5	80,1	98,2	81,6
XIV	NH-$C_6H_4SO_3H$ (3)	73,4	88,2	64,7	78,6	82,3
XV	NH-$C_6H_4SO_3H$ (4)	64,5	45,2	29,2	44,5	65,6
XVI	OH	92,7	94,3	87,4	92,7	94,3

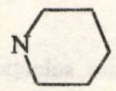
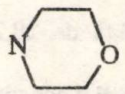
Cele mai mari scăderi de randament au fost observate în cazul sintezei structurii *X*, în care agentul nucleofil, respectiv piperidina, duce la randamente scăzute în cazul etapei a doua de condensare [1]. Datele prezentate duc la concluzia că în cazul sintezei *s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor simetrice este preferabil să se lucreze fără izolarea produselor intermediare bicondensate, randamentele de reacţie fiind mai mari în cazul sintezei directe. În acest caz sunt eliminate o serie de faze legate de o etapă de sinteză, cât şi de operaţii fizice de precipitare, filtrare, purificare etc., care scad randamentul general de sinteză. În cazul în care agentul nucleofil nu conţine grupe sulfonice, respectiv în cazul amoniacului, aminelor alifatice (piperidina şi ciclohexilamina) şi aromatice (anilina) este de preferat ca agentul de neutralizare al acidului clorhidric rezultat din sinteză să fie format dintr-un exces corespunzător al agentului nucleofil, metodă care duce la creşterea purităţii produselor obţinute. Această variantă se poate adapta şi în cazul sintezei structurii XVI, când se lucrează cu excesul corespunzător de hidroxid de sodiu.

Analiza produselor acilate

Produsele acilate V obţinute au fost separate, purificate, analizate şi caracterizate, utilizând metode fizico-chimice specifice. Principalele caracteristici fizice ale produselor acilate V şi rezultatele analizei elementare a unora dintre acestea sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

PROPRIETĂŢILE FIZICE ŞI ANALIZA ELEMENTARĂ A *s*-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINELOR SIMETRICE V

s-triazin-Δ^2-pirazolina		Solvent de recristalizare	p.t., °C	Analiza elementară					
				Calculat, %			Găsit, %		
Nr. structură	*X*			C	H	N	C	H	N
IX	NH_2	Acetonă	260-2	65,26	5,13	29,61	64,93	5,07	29,48
X		Etanol-apă	116-7	71,95	7,07	20,98	.....	.....	.....
XI		Dioxan	243-5	66,24	6,16	20,81	66,18	6,07	20,68
XII	$NH\text{-}C_6H_{11}$	Dioxan	155-8	72,73	7,47	19,80	.....	.....	.....
XIII	$NH\text{-}C_6H_5$	*n*-Butanol	284-5	74,53	5,18	20,29	74,28	5,09	20,13
XIV	$NH\text{-}C_6H_4SO_3H$ (3)	DMF	274 desc.	55,99	3,89	15,24	.....	.....	.....
XV	$NH\text{-}C_6H_4SO_3H$ (4)	DMF	236 desc.	55,99	3,89	15,24	55,89	3,85	15,24
XVI	OH	Dioxan-apă	300 desc.	64,86	4,20	21,02	.....	.....	.....
XVII	OCH_3	Metanol	173-4	66,48	4,99	19,39	.....	.....	.....

s-Triazin-Δ^2-pirazolinele simetrice XII, XIII şi XVI au fost caracterizate prin spectroscopie în IR, datele prezentate în tabelul 5 analizându-se comparativ cu cele obţinute de la compuşi similari, cât şi cu cele din literatură [1, 3-7].

Se remarcă apariţia, în cazul structurii XII, care conţine în moleculă doi substituenţi de tipul ciclohexil, a vibraţiei de valenţă simetrice γ_{CH}=2844 cm^{-1} şi antisimetrice γ_{CH}=2924 cm^{-1}. De asemenea, în cazul structurii XVI se remarcă absorbţia caracteristică vibraţiei de valenţă γ_{OH}, absorbţia la 3045 cm^{-1} indicând o asociere de tip intramolecular cu atomul de azot din ciclul *s*-triazinic.

Tabelul 5

ABSORBȚIA ÎN IR A *s*-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINELOR SIMETRICE

Tipul vibrației	Frecvența absorbției, cm^{-1}, pentru structurile		
	XII	XIII	XVI
C-H aril monosubstituit	751 760	743 747	743 752
CH_2-CH<	-	956	964
CH_2-C<	963	967	981
CH-N	1104	1103	1106
Ar-N	1300	1283	-
C-C	1444 1481	1445 1485	1441 1484
C=N	1656	1652	1653
CH_2 simetric antisimetric	2844 2924	- -	- -
OH	- -	- ÷	3415 3045

Concluzii

S-a studiat sinteza *s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor simetrice prin patru variante, selecționându-se varianta de condensare a diclor-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinei cu agenți nucleofili de tip aminic și a oxiderivaților, fără izolarea produselor intermediare bicondensate.

Randamentele în cazul condensării directe sunt de 44,5-98,2% față de 29,2-87,4% în cazul sintezelor efectuate în trepte distincte.

Agentul de neutralizare a acidului clorhidric rezultat în urma condensării îl constituie amina luată în exces în cazul agenților nucleofili de tip aminic fără grupe sulfonice.

Purificarea se face din mediu apos, ceea ce permite o separare ușoară a produselor secundare de hidroliză.

Bibliografie

1. PREJMEREANU, I., SEBE, I. și FLORU, L., Rev.Chim. (București), **45**, nr. 4, 1994, p. 291
2. PREJMEREANU, I., Buletin Informativ LAIC, București, **3**, 1982, p. 73
3. PREJMEREANU, I., SEBE, I. și FLORU, L., Rev.Chim. (București), **45**, nr. 7, 1994, p. 554
4. PREJMEREANU, I., SEBE, I. și FLORU, L., Rev.Chim. (București), **45**, nr. 10, 1994, p. 853
5. PREJMEREANU, I., SEBE, I. și FLORU, L., Rev.Chim. (București), **46**, nr. 1, 1995, p. 5
6. PREJMEREANU, I. și CÎMPEANU, I., Rev.Chim. (București), **36**, nr. 10, 1985, p. 894
7. WILEY, R.H., JARBOE, C.H., HAYES, F.N., HANSBURY, E., NIELSEN, J.T., CALLAHAN, P. și SELLARS, M.C., J.Org.Chem., **23**, 1958, p. 732

Intrat în redacție: 16.II.1994

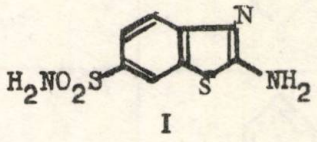
DOREL PÂRVU
FLAVIAN CUIBAN

Sinteza unor noi 2-amino-benzotiazol-6-sulfonamide

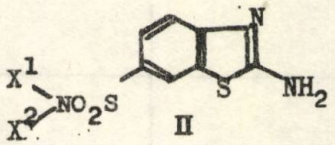
C.Z.: 66.095.6

Five new literature uncited compounds were obtained from 2-amino-benzothiazole-6-sulphonamides series substituted at the sulphonamides group with: pyrimidyl-, 5-methoxy-pyrimidyl-, 3,4-dimethyl-iso-oxazolyl-, 1-phenyl-pyrazolyl and quinoxalyl- groups. The synthesis were done through modification and corresponding adaptation of the thiocyanation method described in literature for obtaining other 2-amino-benzothiazoles 6-substituted, being reproducible in the established conditions. The compounds were isolated under free amines and picrates and were characterized by melting points, elementary analysis (C, H, N), molecular masses (Rast method), IR and electronic spectres.

După cum se cunoaşte din studiul literaturii, 2-amino-6-sulfonamido-benzotiazolul (I) s-a citat prima dată în anul 1941, în lucrarea lui H. Arnold [1], apoi menţionându-se acţiunea sa bacteriostatică [2] şi antifungică [3]. Ulterior, s-au obţinut şi alţi compuşi ai seriei, în care grupa sulfonamidică este substituită (II), după cum se arată în tabelul 1.



I

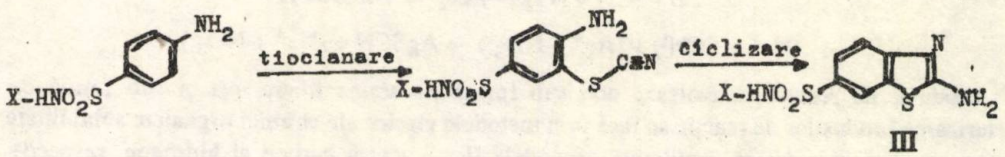


II

În principal, utilizările acestor compuşi s-au limitat la materii prime pentru coloranţi azoici [9, 10]. Pornind de la stadiul actual al sintezelor din seria 2-amino-benzotiazol-6-sulfonamidelor, în lucrare se prezintă sintezele unor noi compuşi ai seriei, necitaţi în literatură, în care grupa sulfonamidică este substituită cu un rest heterociclic. S-au obţinut astfel compuşii redaţi în tabelul 2.

Sintezele s-au realizat prin metoda tiocianării [11-13], cu adaptările corespunzătoare, în sensul modificării unor parametri, cum sunt temperatura de lucru şi durata de reacţie, precum şi a operaţiilor de separare a produşilor din masa reacţionată şi de purificare a produşilor bruţi.

Reacţiile chimice care au loc sunt următoarele:

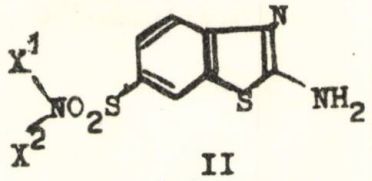


III

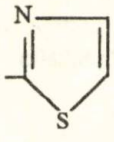
Dr. ing. DOREL PÂRVU, Universitatea de Ştiinţe Agricole a Banatului, Timişoara
Prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol şi Gaze Ploieşti

Tabelul 1

COMPUȘI 2-AMINO-BENZOTIAZOL-6-SULFONAMIDICI CITAȚI ÎN LITERATURĂ



II

Nr.crt.	X^1	X^2	Literatură
1	H	CH_3	4
2	H	C_2H_5	4
3	H	C_3H_7	4
4	H	C_6H_5	5
5	CH_3	CH_3	6
6	C_2H_5	C_2H_5	6
7	C_3H_7	C_3H_7	6
8	H	$COCH_3$	7
9	H	$C(=NH)-NH_2$	7
10	H		7
11	H		8

Controlul analitic al desfășurării reacțiilor de sinteză se realizează prin identificarea grupei tiocian în masa reacționată. Metoda se bazează pe transformarea grupelor tiocianice în ioni de tiocianat, urmată de determinarea argentometrică a acestor ioni, după reacțiile:

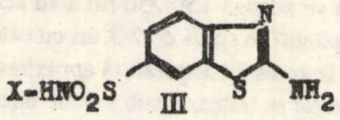
$$2\varnothing - SCN + Na_2S \rightarrow \varnothing_2 - S + 2NaSCN$$

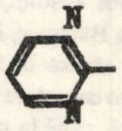
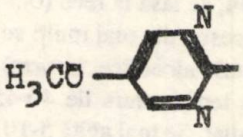
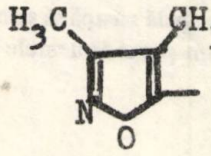
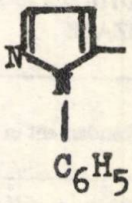
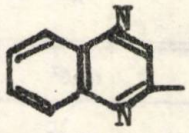
$$(Na^+ + SCN^-) + (Ag^+ + NO_3^-) \rightarrow AgSCN + (Na^+ + NO_3^-)$$

Produșii de reacție se izolează atât sub formă de amine libere, cât și sub formă de picrați. Caracterizarea produșilor de reacție se face prin metodele clasice ale chimiei organice: solubilitate, puncte de topire, analiză elementară cantitativă (metodele Pregl pentru carbon și hidrogen, respectiv Dumas pentru azot), determinarea masei moleculare (metoda crioscopică Rast) și prin metode spectrale (I.R. și U.V.-VIS).

Tabelul 2

COMPUȘI 2-AMINO-BENZOTIAZOL-6-SULFONAMIDICI CONȚINÂND RESTURI HETEROCICLICE, OBȚINUȚI PRIN SINTEZĂ



Nr.crt.	X	Denumirea compusului
IV		2-amino-6-(2'-pirimidil)-sulfonamido-benzotiazol
V		2-amino-6-(5'-metoxi-pirimidil-2'-)-sulfonamido-benzotiazol
VI		2-amino-6-(3',4'-dimetil-izoxazolil-2')-sulfonamido-benzotiazol
VII		2-amino-6-(1'-fenil-pirazolil-2'-)-sulfonamido-benzotiazol
VIII		2-amino-6-(2'-chinoxalil)-sulfonamido-benzotiazol

Partea experimentală

Sinteze de 2-amino-benzotiazol-6-sulfonamide

Reactivi utilizați:

- acid acetic glacial p.a., alcool metilic absolut p.a., alcool etilic absolut p.a., sulfat de cupru cristalizat ($CuSO_4.5H_2O$), amoniac soluție 25%, sulfocianură de amoniu, produse "Reactivul" București;
- *p*-amino-benzen-(5'-metoxi-pirimidil-2'-)-sulfonamidă/sulfametin/, *p*-amino-benzen-(3',4'-dimetil-izoxazolil-2'-)-sulfonamidă/neoxazol/, *p*-amino-benzen-(1'-fenil-pirazolil-2'-)-sulfonamidă/sulfafenazol/, *p*-amino-benzen-(2'-chinoxalil)-sulfonamidă/sulfachinoxalină/, produse de puritate farmaceutică, fabricate de Întreprinderea de Medicamente București;
- *p*-amino-benzen-(2'-pirimidil)-sulfonamidă/sulfadimidin/, produs Wellcome, Anglia;
- acid picric, reactiv pur, produs Merck.

Modul general de lucru

Într-un balon cu două gâturi, prevăzut cu agitator și termometru, plasat într-o baie de apă, se suspendă sulfocianură de amoniu și sulfat de cupru cristalizat, în raport molar 2:1, în 100-250 ml acid acetic glacial. Se agită energic, timp de 10 min, la temperatura de 5-10°C, după care se adaugă sulfonamida respectivă, în raport molar față de sulfocianura de amoniu de 1:8. Se continuă agitarea la

temperatura de 10-15°C, timp de 90-150 min, după caz, apoi se ridică treptat temperatura la 40-50°C şi se agită continuu la această temperatură, timp de 360-540 min. Separarea produsului finit, din masa reacţionată, se poate face după două variante:

Varianta 1. La masa reacţionată se adaugă 150-250 ml acid acetic glacial, încălzit la 60-70°C, se filtrează pe o pâlnie Büchner, iar precipitatul se spală de 2-3 ori cu câte 20-30 ml acid acetic glacial cald, apoi se răceşte la 5-10°C şi se menţine la această temperatură aproximativ o oră, după care se filtrează din nou eventualele impurităţi depuse. Filtratul se tratează, sub agitare energică şi răcire exterioară cu gheaţă, cu soluţie de amoniac 25%, până la *p*H 7,5-8,5. Precipitatul se lasă la rece (5-10°C) încă 2-3 h, pentru desăvârşirea cristalizării, apoi se filtrează. Precipitatul se recristalizează succesiv din mai mulţi solvenţi (după caz: apă, metanol, etanol, acetonă).

Varianta 2. Masa reacţionată se tratează cu 300-500 ml metanol absolut, sau acelaşi volum de etanol absolut, încălzit la temperatura de 50-55°C, se filtreză pe o pâlnie Büchner, iar precipitatul se spală pe filtru de 2-3 ori cu câte 10-15 ml alcool cald. Filtratele reunite se răcesc la 5-10°C şi se menţin la această temperatură timp de o oră, după care se filtrează din nou de eventualele impurităţi. Se tratează filtrul cu soluţie de amoniac 25% sub continuă agitare şi răcire exterioară, până la *p*H 9-9,5. Soluţia mumă se concentrează până la jumătate sau chiar la o treime din volumul său, se lasă la rece (0-5°C), timp de 1-2 h, când precipită produsul dorit. Se filtrează şi se recristalizează succesiv, din mai mulţi solvenţi.

Obţinerea picraţilor. Filtratele (acetice, în cazul variantei 1, respectiv alcoolice, în cazul variantei 2) se tratează cu o soluţie saturată de acid picric, la uşoară încălzire, la temperatura de 40-45°C (soluţie acetică, respectiv alcoolică, după felul filtratului). Picratul precipită imediat. Se mai agită 5-10 min la cald, apoi se răceşte masa reacţionată la temperatura camerei, se filtrează, se spală cu apă şi se usucă.

Condiţiile de reacţie utilizate în sinteza fiecărui compus, precum şi randamentele în produşi, sunt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

CONDIŢII DE REACŢIE A SINTEZELOR UNOR 2-AMINO-BENZOTIAZOL-6-SULFONAMIDE SUBSTITUITE ŞI RANDAMENTELE REALIZATE

Compusul	Condiţii de reacţie				Randament în produşi	
	Tiocianare		Ciclizare			
	Temp., °C	Durata, min.	Temp., °C	Durata, min.	2-amino-benzotiazol-6-sulfonamidici, %	Picraţi, %
IV	10	120	45	420	$60,6^{x}$	63,8
V	10	120	45	420	$\frac{68,5^{x}}{64,7^{xx}}$	70,2
VI	15	120	50	480	$41,2^{x,\,xx}$	45,8
VII	15	150	50	540	$\frac{40,5^{x}}{38,8^{xxx}}$	41,3
VIII	15	120	45	480	$\frac{60,5^{x}}{58,3^{xxx}}$	65,5

Solventul vehiculant al produsului finit este: $^{x)}$ acidul acetic, $^{xx)}$ etanolul, $^{xxx)}$ metanolul

VIBRAȚII CARACTERISTICE ÎN IR ALE COMPUȘILOR SINTETIZAȚI DIN SERIA 2-AMINO-BENZOTIAZOL-6-SULFONAMIDELOR

Compus	Vibrații caracteristice heterociclilor conținuți în moleculă, cm^{-1}					Vibrații caracteristice grupelor funcționale, cm^{-1}				
	ν_{C-H}	δ_{C-H}	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=N}$	ν_{C-S}	ν_{C-NH_2}	ν_{NH_2}	δ_{NH}	ν_{SO_2}	ν_{SN}
IV	3114	821	1427 1466	1522 1630	613 648	1104	3363	1560	1330 1162	958
V	3110	830	1430 1460	1525 1625	610 650	1105	3380	1565	1160 1330	955
VI	3060	795	1430 1495	1545 1645	625 675	1080	3380	1575	1165 1340	920
VII	3060	835	1445 1460	1510 1630	615 685	1095	3380	1550	1160 1345	960
VIII	3123	834	1442 1471	1525 1630	606 685	1112	3374	1581	1158 1333	948

Tabelul 7

SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMPUȘILOR SINTETIZAȚI (III)

Compusul	Etanol absolut		Acid clorhidric 1N	
	λ_{max}, nm	$\varepsilon^{1\%}_{1\ cm}$	λ_{max}, nm	$\varepsilon^{1\%}_{1\ cm}$
IV	227,0 286,9	972,2 559,2	220,0 264,1 284,1	424,1 182,1 144,1
V	226,7 286,2	975,9 568,0	220,5 265,7 286,2	421,8 185,1 135,8
VI	224,1 284,4	988,3 559,4	220,3 265,7 280,1	395,6 153,1 130,0
VII	228,1 290,3	992,8 549,0	219,5 264,9 280,7	477,0 193,1 134,3
VIII	225,5 286,0	989,7 560,3	219,1 265,9 284,0	481,2 190,6 135,4

Spectrele IR ale compușilor (IV) și (VIII) s-au determinat la un spectrofotometru tip M 85, producție Carl Zeiss Jena, iar ale compușilor (V) - (VII) la un spectrofotometru IR tip Perkin-Elmer, în ambele cazuri în pastilă de bromură de potasiu. Frecvențele de vibrație în IR sunt redate în tabelul 6.

Spectrele electronice au fost determinate la un spectrofotometru tip M 40, producție Carl Zeiss Jena, în soluție de etanol absolut și de acid clorhidric 1 N, în concentrație 1%, utilizând cuva de 1 cm. Se înregistrează lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție, λ_{max} pentru care se calculează extincția specifică, $\varepsilon^{1\%}_{1\ cm}$, după legea lui Lambert-Beer. Valorile lungimilor de undă corespunzătoare maximului de absorbție și coeficienții de extincție specifică, respectiv pentru compușii sintetizați în lucrare, sunt redate în tabelul 7.

Controlul analitic al desfășurării sintezelor. Din masa de reacție se iau 1-3 ml soluție și se prelucrează după una din cele două variante. În precipitatul brut obținut se identifică grupa tiocian, astfel: se dizolvă proba în 10-20 ml etanol și se adaugă 5 ml soluție 10% sulfură de sodiu. Amestecul se fierbe la reflux până la apariția unei culori închise (maximum o oră). La conținutul balonului se adaugă 50 ml apă și 30 ml soluție 2 N acid sulfuric și se fierbe sub nișă până la degajarea completă a hidrogenului sulfurat (control cu hârtia de filtru impregnată în soluție de acetat de plumb, care în prezența hidrogenului sulfurat se înegrește), apoi se filtrează, iar la filtrat se adaugă 30 ml soluție 0,1 N azotat de argint. În prezența grupelor tiocianice, soluția se tulbură sau depune un precipitat, rămânând limpede în absența acestora. Prezența grupei tiocianice arată fie că reacția nu s-a desăvârșit, fie că s-au format produși secundari.

Caracterizarea produșilor obținuți

Toți compușii obținuți sunt solubili la cald în etanol, metanol, acid acetic, metiletilcetonă, acetonă (la rece puțin solubili în acești solvenți), solubili la rece și la cald în dimetilformamidă. În apă sunt greu solubili la rece (sub 0,05 g/l), mai solubili la cald (la 80°C, solubilitatea este în jur de 1,2 g/l). Punctele de topire ale compușilor obținuți și picraților acestora sunt redate în tabelul 4. Datele analizei elementare și masele moleculare ale compușilor sintetizați sunt redate în tabelul 5.

Tabelul 4

PUNCTELE DE TOPIRE A UNOR 2-AMINO-BENZOTIAZOL-6-SULFONAMIDE SUBSTITUITE (III)

Compusul	Aspect fizic	Solvent de recristalizare	Punct de topire, °C
IV	Pulbere galbenă	Etanol	228-229 (desc.)
IV-picrat	Cristale galbene	Etanol	266 (desc.)
V	Pulbere alb-gălbui	Acid acetic	228-230 (desc.)
V-picrat	Cristale galbene	Acid acetic	270 (desc.)
VI	Pulbere crem	Etanol	208-210 (desc.)
VI-picrat	Cristale galbene	Etanol	247 (desc.)
VII	Pulbere alb-crem	Etanol	298-300 (desc.)
VII-picrat	Cristale oranj	Etanol	236 (desc.)
VIII	Pulbere galbenă	Metanol	273-274 (desc.)
VIII-picrat	Cristale galbene	Metanol	254 (desc.)

Tabelul 5

ANALIZA ELEMENTARĂ CANTITATIVĂ ȘI MASELE MOLECULARE DETERMINATE EXPERIMENTAL ALE 2-AMINO-BENZOTIAZOL-6-SULFONAMIDELOR SUBSTITUITE SINTETIZATE (III)

Compusul	Formula moleculară	Analiza elementară, % calculat/% găsit			Masa moleculară, % calculat/% găsit
		Carbon	Hidrogen	Azot	
IV	$C_{11}H_9N_5O_2S_2$	42,99 42,41	2,95 3,09	22,79 23,08	307,35 297,19
V	$C_{12}H_{11}N_5O_3S_2$	42,72 42,73	3,29 3,48	20,76 21,11	337,38 323,89
VI	$C_{12}H_{12}N_4O_3S_2$	44,43 43,99	3,73 4,22	17,27 17,09	324,38 314,59
VII	$C_{16}H_{13}N_5O_2S_2$	51,74 51,66	3,53 3,64	18,85 18,51	371,44 355,48
VIII	$C_{15}H_{11}N_5O_3S_2$	50,41 50,59	3,10 3,44	19,59 19,93	373,68 -

Tabelul 6

Rezultate şi discuţii

Sinteza celor 5 compuşi din seria 2-amino-benzotiazol-6-sulfonamidelor s-a realizat prin adaptarea corespunzătoare a metodei tiocianării, în sensul stabilirii unor condiţii de reacţie adecvate. Se observă că, în general, randamentele obţinute sunt satisfăcătoare (la trei dintre compuşii sintetizaţi, chiar bune) şi în orice caz, ele se înscriu în limitele acceptate pentru produsele sintezei fine. Tehnicile de lucru sunt cele uzuale chimiei organice, sintezele, în totalitatea lor, fiind reproductibile în condiţiile stabilite.

Pentru interpretarea spectrelor în IR s-au considerat moleculele compuşilor sintetizaţi ca fiind formate din două categorii de elemente de structură distincte: heterociclii conţinuţi în moleculă şi grupele funcţionale.

Deoarece toţi compuşii sintetizaţi conţin sistemul biciclic condensat benzotiazolic, este normal ca ei să prezinte benzi de absorbţie a vibraţiilor, caracteristice legăturilor componente, la aceleaşi lungimi de undă (sau uşor deplasate, în funcţie de influenţa substituenţilor). Astfel, în spectrele IR ale tuturor compuşilor frecvenţele de vibraţie sunt situate în regiunea 3060-3123 cm^{-1}, atribuite vibraţiilor de valenţă ale legăturilor C-H aromatice şi frecvenţe de 795-835 cm^{-1}, atribuite vibraţiilor de deformaţie în afara planului, ale aceloraşi legături. Cele două benzi de frecvenţă din regiunea 1427-1495 cm^{-1} au fost atribuite vibraţiilor de valenţă a legăturii C-C din ciclul benzotiazolic, iar benzile de frecvenţă situate între 1510-1545 cm^{-1} şi 1625-1645 cm^{-1} s-au atribuit vibraţiilor de valenţă a legăturii C-N, conţinută de acelaşi heterociclu. În sfârşit, benzile de frecvenţă cuprinse între 606-625 cm^{-1} şi 644-685 cm^{-1} s-au atribuit vibraţiilor de valenţă a legăturilor C-S din ciclu, precum şi celor dintre atomul de carbon din poziţia 6 a ciclului şi atomul de sulf al grupei sulfonamidice. Aceleaşi spectre prezintă benzi de frecvenţă în regiunile 1158-1165 cm^{-1} şi 1330-1345 cm^{-1}, care au fost atribuite vibraţiilor de valenţă simetrică, respectiv asimetrică, a legăturilor O=S=O, precum şi o bandă de frecvenţă situată între 920-960 cm^{-1}, atribuită vibraţiei de valenţă a legăturii S-N. Banda de frecvenţă situată în domeniul 1080-1112 cm^{-1} s-a atribuit vibraţiei de valenţă a legăturii $C\text{-}N_{aminic}$ dintre atomul de carbon din poziţia 2 a heterociclului şi atomul de azot al grupei amino primare. În afara acestor benzi de frecvenţe, comune tuturor compuşilor sintetizaţi în lucrare, spectrele IR prezintă şi alte benzi caracteristice clasei din care provin. Astfel, toţi aceşti compuşi prezintă benzi de absorbţie caracteristice aminelor, cu frecvenţe între 3320-3380 cm^{-1}, atribuite vibraţiilor de valenţă a legăturii N-H şi între 1550-1581 cm^{-1}, atribuite vibraţiilor de deformaţie a legăturii N-H.

Din înregistrarea spectrelor electronice, se pot trage puţine concluzii privind structura compuşilor sintetizaţi, dar valorile lungimilor de undă corespunzătoare maximelor de absorbţie, respectiv ale coeficienţilor de absorbţie specifică, constituie date de referinţă în caracterizarea acestor compuşi. Se constată prezenţa celor două maxime de absorbţie, unul la lungimi de undă de 224,1-228,1 nm, corespunzând tranziţiei $\pi\text{-}\pi^x$ şi celălalt la lungimi de undă de 284,4-290,3 nm, corespunzând tranziţiei $n\text{-}\pi^x$.

Concluzii

S-au sintetizat cinci noi compuşi din seria 2-amino-benzotiazol-6-sulfonamidelor substituite cu resturi heterociclice, necitaţi în literatură. Sintezele sunt reproductibile şi decurg cu randamente satisfăcătoare. Compuşii obţinuţi au fost caracterizaţi prin puncte de topire, solubilităţi, analiză elementară cantitativă, mase moleculare şi spectre IR şi electronice.

Bibliografie

1. ARNOLD, H., Arch. Pharm., **279**, 1941, p. 181
2. ARNOLD, H., HELMERT, E., MÖBUS, F., PRIGGE, R., RAUEN, H. şi WAGNER-JAUREG, T., Ber., **75** B, 1942, p. 369
3. PAULUS, W. şi PAULI, O., Textil verdlung., **5**, nr. 4, 1970, p. 247
4. STRALEY, J. şi FISHER, J., Brevet SUA nr. 2857371, 1958; în C.A. **53**, 6635, 1959
5. ANGLIKER, J.H. şi PETER, R., Brevet R. Sud-Afr. nr. 6903824, 1969; în C.A. **73**, 57143, 1970
6. SARTORI, M., Brevet Anglia nr. 1162665, 1969; în C.A. **72**, 13804, 1970
7. COUQUELLET, J., BOYER, J.B., TRONCHE, P., CLUZEL, R. şi TESSEDRE, M., Bull. Soc. Pharm., Marseille, **16**, nr. 3, 1967, p. 201
8. BELLAVTTA, V., Ricerca Sci., **13**, 1942, p. 328; în C.A. **38**, 1944, p. 340
9. xxx SANDOZ Ltd., Brevet Anglia nr. 851910, 1960; în C.A. **55**, 24025, 1961
10. BRUNO, N., Brevet Elveţia nr. 427081, 1967; în C.A. **67**, 100998, 1967
11. ELDERFIELD, R.C., Heterocyclic compounds, John Viley and Sons Inc., New York, **5**, 1957, p. 486, 495, 581
12. KAUFMANN, H.P. şi KOCHLER, K., Ber., **67** B, 1934, p. 944
13. SANIELEVICI, H. şi URSEANU, F., Sinteze de intermediari aromatici, II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, p. 243, 263
14. PÂRVU, D., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială, 1990, p. 23, 28

Intrat în redacţie: 10.VIII.1994

DAN MANDALOPOL
ADRIAN NASTASI

Evaluarea depunerii cocsului la piroliza unor produse petroliere

C.Z.: 66.092

A program based on experimental data is elaborated in order to predict the coke deposition at the pyrolysis of some oil products. The mathematical model, based on multiple regression analysis, permits to establish three formulas, two for the determination of the coke deposition and one to establish the coking rate, based on the variables that have interfered in the study.

Datele de bază pentru realizarea unui program pentru evaluarea depunerii cocsului la piroliza unor produse petroliere se referă la caracteristicile materiilor prime folosite, ale reactoarelor şi interioarelor acestora, la bilanţurile de materiale, la depunerile de cocs, respectiv la vitezele de depunere a cocsului în funcţie de variabilele de lucru.

Cunoscându-se că în reactoarele de piroliză depunerile de cocs nu sunt uniforme chiar şi atunci când procesul decurge în condiţii izoterme, evaluarea depunerii cocsului devine cu atât mai interesantă.

Partea experimentală

Instalaţia de piroliză este prezentată în figura 1.

S-a lucrat pe două reactoare, unul din W1.4571 şi cel de-al doilea din W1.4083, care nu are Ni în compoziţie. Raporturile suprafaţă/volum sunt 2,85, respectiv 2,66. S-au folosit trei materii prime: un rafinat, o benzină hidrofinată şi o benzină de cocsare, care au caracteristici fizico-chimice diferite. S-a lucrat la trei temperaturi: 750, 775 şi 800°C; valori ce se găsesc în domeniul temperaturilor întâlnite industrial la trei timpi de reacţie: 0,08, 0,16 şi 0,3 s, la trei durate de timp: 30, 75 şi 120 min. Raportul abur/benzină a fost cuprins în intervalul 0,6-0,7 kg/kg.

Cocsul depus s-a ars, conversia CO la CO_2 s-a realizat într-un reactor, iar captarea CO_2 s-a făcut pe umplutură de ascarit. Cocsul s-a determinat prin cântărirea tubului cu umplutură de ascarit.

Pentru verificarea valorilor găsite prin această metodă clasică s-au cântărit tijele introduse după fiecare experienţă, cu cocsul depus în volum, conform metodei descrise în [2] şi s-a calculat cocsul depus pe pereţii reactorului.

Algoritmul de calcul şi tipul modelului ales

Calculul matematic se bazează pe o analiză de regresie multiplă. La depunerea unei anumite cantităţi de cocs atât pe pereţii interiori ai reactorului, cât şi pe tija interioară, intervin o serie de factori, a căror influenţă se poate descrie cu ajutorul unei funcţii de regresie cu mai multe variabile independente de tipul:

cocs depus = f (materie primă, conţinutul de aromate "AR", conţinutul de naftene şi parafine "N+P", conţinutul de olefine "HO", conţinutul de sulf "S", procentul de gaze "%G", temperatura "T", timpul de reacţie "τ", durata "t") sau cu ajutorul unor funcţii de grad superior.

Dr. ing. DAN MANDALOPOL, Universitatea "Ovidius" Constanţa; dr. ing. ADRIAN NASTASI, ICERP - Ploieşti

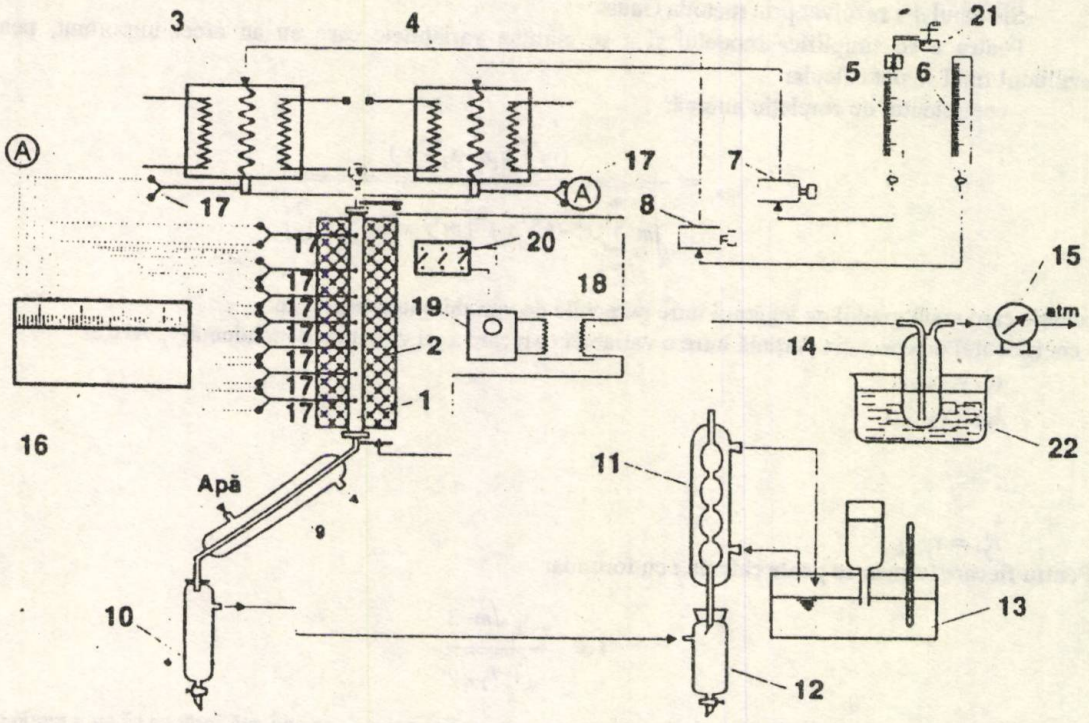


Fig. 1. Schema instalației micropilot de piroliză

1 - reactor
2 - manta
3 - preîncălzitor apă
4 - preîncălzitor materie primă
5 - biuretă alimentare materie primă
6 - biuretă alimentare apă
7 - pompă materie primă
8 - pompă apă
9 - refrigerent răcire treapta 1
10 - vas colector treapta 1
11 - răcitor treapta 2
12 - vas colector treapta 2
13 - ultratermostat răcire superioară
14 - trapă răcire treapta 3
15 - microcontor gaze
16 - milivoltmetru înregistrator
17 - termocuple
18 - transformator
19 - autotransformator
20 - tablou alimentare
21 - închizător hidraulic
22 - vas cu apă și gheață

Problema principală în astfel de situații este găsirea coeficienților a_0, a_1, a_2,...a_n, care să minimalizeze suma abaterilor pătratice ale valorilor observate în comparație cu valorile calculate.

Dacă se notează cu y_i cantitățile de cocs măsurate în diferite situații și cu x_i mărimile care concură la depunerea de cocs, atunci a_i vor fi soluțiile sistemului:

$$ma_o + a_1 \sum_{i=1}^{m} x_1 + a_2 \sum_{i=1}^{m} x_2 + a_3 \sum_{i=1}^{m} x_3 + \ldots + a_n \sum_{i=1}^{m} x_n = \sum_{i=1}^{m} y$$

$$a_o \sum_{i=1}^{m} x_1 + a_1 \sum_{i=1}^{m} x_1 x_2 + a_2 \sum_{i=1}^{m} x_2 x_3 + \ldots + a_n \sum_{i=1}^{m} x_1 x_n = \sum_{i=1}^{m} y x_1$$

$$a_o \sum_{i=1}^{m} x_2 + a_2 \sum_{i=1}^{m} x_2 x_1 + a_2 \sum_{i=1}^{m} x_2 x_2 + \ldots + a_n \sum_{i=1}^{m} x_2 x_n = \sum_{i=1}^{m} y x_2$$

$$a_o \sum_{i=1}^{m} x_n + a_1 \sum_{i=1}^{m} x_n x_1 + a_2 \sum_{i=1}^{m} x_n x_2 + \ldots + a_n \sum_{i=1}^{m} x_n x_n = \sum_{i=1}^{m} y x_n$$

unde: n este numărul parametrilor din ecuații;

m - numărul de experiențe.

Sistemul s-a rezolvat prin metoda Gauss.

Pentru a se simplifica modelul şi a se elimina variabilele care nu au efect important, pentru rezultatul final se pot calcula:

- coeficientul de corelaţie internă:

$$r_{x_i x_j} = \frac{(m\sum x_i x_j - x_i \sum x_j)}{\sqrt{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - (\sum x_i)^2 \left[m\sum x_j^2 - (\sum x_j)^2\right]}}$$

ecuaţie care arată gradul de legătură între perechile de variabile independente.

- coeficientul de corelaţie parţială între o variabilă oarecare x_i şi variabila dependentă y_i. Astfel:

$r_{y1} = r_{y\text{-}x1}$

$r_{y2} = r_{y\text{-}x2}$

.

.

.

$r_{yk} = r_{y\text{-}xk}$

Pentru fiecare termen se poate calcula t cu formula:

$$t = \frac{r_{y-x_i}\sqrt{m-2}}{\sqrt{1-r_{yx_i}}}$$

Pentru grade de libertate (ν = nr. de experienţe - nr. coeficienţi a_{i-1}, se acceptă ipoteza că sunt egale cu 0, situaţii în care t calculat cu ajutorul formulei anterioare se încadrează între limitele citite în tabelul [2] cu valori critice ale distribuţiei t (Student), în funcţie de pragul de semnificaţie $\alpha = 0{,}05$ şi ν grade de libertate.

Parametrii inferiori ai acestor valori vor fi eliminaţi şi consideraţi variabile independente. În final se calculează coeficientul de determinare. De asemenea, se poate calcula un interval de încredere pentru y_i şi pentru 95% probabilitate:

$$y_i \pm 1,96\sqrt{Sy^2_{x_1 \ldots x_2}}$$

Determinarea corelaţiei între cantitatea de cocs depus pe reactor, pe tijă sau cocs total în funcţie de anumite variabile care intervin în procesul de piroliză cuprinde mai multe etape:

- stabilirea factorului care influenţează depunerea de cocs;
- testarea lor;
- determinarea ecuaţiei de corelare a variabilelor $(X_i)_{i=1\ldots n}$ şi calculul coeficienţilor de determinare *RD*;
- calculul lui y_{calc} cu coeficienţi determinaţi, al diferenţei $y_{exp} - y_{calc}$ şi al raportului $(y_{exp} - y_{calc})/y_{exp}$ pentru fiecare experienţă, valoare care permite să se determine câte puncte sunt mai apropiate sau se găsesc pe suprafaţa calculată.

Testarea unor parametri care influenţează procesul şi elaborarea unor corelaţii

Autorii au testat factorii care influenţează compoziţia materiei prime (x_2 - x_5), timpul de reacţie x_1 etc. Practic aceste variabile sunt: x_1 - timpul de reacţie; x_2 - (P+N) în materia primă, x_3 - olefine; x_4 - aromate; x_5 - sulf; x_6 - gaze; x_7 - conversia; x_8 - fracţia lichidă; x_9 - durata; x_{10} - temperatura; x_{11} - variabila ce va fi corelată, adică:

- depunerea de cocs pe reactor şi viteza de cocsare pe reactor;
- depunerea de cocs pe tijă şi viteza de cocsare pe tijă;
- depunerea de cocs total.

S-au stabilit două seturi de formule pentru cantitatea de cocs depusă pe reactor, tijă, cocs total şi un set de formule pentru vitezele de cocsare pe reactor şi tijă în funcţie de cele trei materii prime şi de compoziţia metalului din care sunt confecţionate reactoarele.

Cele trei seturi sunt:

1. Cocs depus pe reactor = $f(x_1, x_2, \ldots x_{10})$;
2. Cocs depus pe tije = $f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10})$;
3. Viteza de cocsare = $f(x_1, x_2 \ldots x_{11})$.

În funcţie de materia primă situaţia este următoarea:

a. Rafinat

Formula 1:

$$y = A_o + \sum_{i=1}^{6} A_1 x_1 + A_8 x_8 + A_9 x_9 + A_{10} x_{10}$$

unde: y este cantitatea de cocs total sau cantitatea de cocs pe tijă sau cantitatea de cocs pe reactor

A_o, A_1....A_{10} - coeficienţi determinaţi prin model în fiecare situaţie;

x_i-variabile.

Formula 2:

$$y = A_o + \sum_{i=1}^{5} A_1 x_1 + A_9 x_9 + A_{10} x_{10}$$

unde: y, A_i, x_i au semnificaţiile menţionate.

Ambele formule dau corelaţii foarte bune pe reactorul de Cr-Ni, pe cel de Cr corelaţiile sunt mai slabe.

b. Benzina hidrofinată şi benzina de cocsare.

Situaţia este asemănătoare pentru cele două reactoare cu observaţia că pentru benzina de cocsare fracţia lichidă are un rol mai mare pentru reactorul de Cr-Ni.

Corelarea vitezelor de cocsare

Calculând coeficienţii de corelaţie s-au observat următoarele dependenţe ale vitezei de cocsare de: a)compoziţie (aromate, olefine, parafine, naftene şi sulf); b) volumul de gaze; c) volumul de gaze/ temperatură; d) inversul duratei; e) cu raportul durată/temperatură; f) cantitatea de abur.

Nu au influenţă semnificativă T, $\ln T$, T^2, $1/T$, e^{-T}, $e^{-1/T}$, $1/\tau$. Au efecte slabe: t, conversia, fracţiunea lichidă.

Autorii au obţinut o relaţie matematică, care înglobează caracteristicile materiilor prime şi temperatura, renunţându-se la o serie de factori. S-au păstrat următorii factori:

x_1 - produsul dintre volumele de (P+N) şi aromate (A);

x_2 - produsul dintre volumele de (P+N), aromate (A) şi olefine (O).

x_3 - $x_1 e^{-x1/t}$;

x_4 - $x_2 e^{-x2/t}$;

x_5 - gaze (volum);

x_6 - $1/t$;

x_7 - x_5/t;

x_8 - t/τ;

x_9 - conversie gaze/t (τ/t);

x_{10} - conversie;

x_{11} - cantitate abur;

x_{12} - viteza de cocsare.

a. Rafinat:

$$y = A_o + \sum_{i=1}^{9} A_i x_i + A_{11} x_{11} \qquad \text{pentru reactor Cr-Ni}$$

$$y = A_o + A_1 x_1 \sum_{i=3}^{9} A_i x_i \qquad \text{pentru reactor Cr}$$

b. Benzină hidrofinată:

$$y = A_o + A_1 x_1 + A_3 x_3 + A_5 x_5 + \sum_{i=6}^{9} A_i x_i + A_{11} x_{11} \qquad \text{pentru reactor Cr-Ni}$$

$$y = A_o + \sum_{i=1}^{9} A_i x_i + A_{11} x_{11} \qquad \text{pentru reactor Cr}$$

c. Benzină cocsare:

$$y = A_o + \sum_{i=3}^{9} A_i x_i + A_{11} x_{11} \qquad \text{pentru reactor Cr-Ni}$$

$$y = A_o + \sum_{i=1}^{3} A_i x_i + \sum_{i=5}^{9} A_i x_i + A_{11} x_{11} \qquad \text{pentru reactor Cr}$$

Pentru toate aceste relații coeficienții de determinare *RD* sunt mai mari de 0,94.

Concluzii

Modelul matematic bazat pe o analiză de regresie multiplă a permis stabilirea a trei ecuații matematice, din care, două pentru determinarea cantității de cocs și una pentru viteza de cocsare, ținându-se seama de toate variabilele care au intervenit în acest studiu.

Coeficienții de determinare au fost calculați în condiții experimentale, rezultatele cele mai bune obținându-se pentru benzina hidrofinată și benzina de cocsare pe reactorul de Cr-Ni.

Se remarcă în mod deosebit că la determinarea vitezei de cocsare termenul dat de produsul dintre raportul conversie/temperaturi și raportul timp de reacție/durată are cea mai mare influență, indiferent de reactor sau de materia primă. Aceeași mențiune este valabilă și pentru parametrul timp.

Bibliografie

1. ALBRIGHT, L.F., CRYNES, B.L. și CORCORAN, W.H., Pyrolysis theory and industrial practice, Academic Press, 1983
2. MANDALOPOL, D., Teza de doctorat, Universitatea Ploiești, 1993

Intrat în redacție: 21 II 1995

MIRELA GHEORGHIŞOR
MIHAELA UNGUREANU

Oxidarea electrochimică a monooctiladipatului

C.Z.: 541.13:542.943

The electrochemical oxidation of monooctyl adipate to obtain dioctyl sebacate on platinum, graphite and PtO_2/Ti anodes were studied. The products distribution, as a function of electrode nature and employed quantity of electricity, are studied and analysed using the gas-chromatographic method.

Oxidarea electrochimică a MOA (monooctiladipat) este o problemă de mare interes teoretic şi practic. Condensarea electrochimică de tip Kolbe urmăreşte obţinerea dioctilsebacatului,produs folosit ca plastifiant pentru textile, pielărie, cauciuc, materiale de construcţii etc.

Dioctilsebacatul se mai poate obţine şi prin esterificarea cu 2-etilhexanol a acidului sebacic obţinut pe cale electrochimică sau prin transesterificarea dimetilsebacatului obţinut tot pe cale electrochimică cu 2-etilhexanol.

Condensarea electrochimică a monooctiladipatului ar constitui calea cea mai directă de obţinere a dioctilsebacatului, cu condiţia ca această cale să se poată realiza cu randamente bune.

În această lucrare se prezintă cercetările privind influenţa parametrilor electrochimici asupra distribuţiei de produşi de electrosinteză.

Partea experimentală

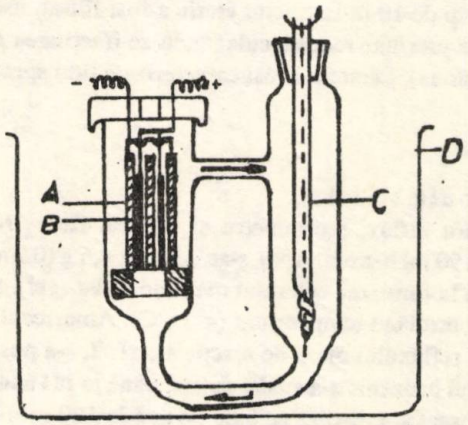


Fig. 1. Celula de electroliză de laborator
A - anod; B - catod; C - agitator; D - baie de răcire

S-a folosit celula de electrosinteză de laborator prezentată în figura 1, cu un volum de lucru de 75 cm^3 şi electrozi plan paraleli. Anozii au fost succesiv din Pt. grafit şi PtO_2/Ti. Contraelectrozii au fost din grafit. Circulaţia electrolitului s-a realizat prin efectul turbină al unui agitator introdus în compartimentul lateral. Răcirea electrolitului în timpul electrolizei s-a realizat prin cufundarea celulei într-o baie de răcire.

Oxidările monooctiladipatului s-au efectuat folosind ca solvent metanol cu conţinut redus de apă (1%). Ca electrolit s-a folosit sarea de sodiu a monooctiladipatului (MOANa) obţinută prin neutralizarea parţială a monooctiladipatului cu soluţie de CH_3ONa în metanol. Soluţia de metoxid de sodiu în metanol a fost obţinută din metanol anhidrizat şi sodiu metalic [1].

S-a stabilit conţinutul de metoxid de sodiu, de carbonat şi bicarbonat de sodiu din proba pe baza analizei conţinutului de apă (Karl-Fischer) şi a titrării cu HCl în prezenţa diferiţilor indicatori [2].

Monooctiladipatul (MOA) s-a obţinut prin esterificarea parţială a acidului adipic cu 2-etilhexanol. S-a cules fracţiunea cu p.f. 184-206°C la 4 mm Hg. Această fracţiune a avut un conţinut de 56% MOA şi

Ing. MIRELA GHEORGHIŞOR, Matpur S.A.
Conf.dr.ing. MIHAELA UNGUREANU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

41% DOA prin analiza gaz-cromatografică. Soluţia electrolizată a avut următoarea compoziţie: MOANa 0,3 M; MOA 0,43 M; DOA 0,37 M. După electroliză s-a adăugat fiecărei probe o cantitate determinată de standard (anisol), s-a evaporat circa 3/4 din cantitatea iniţială de metanol şi s-a turnat restul pe apă. S-a acidulat amestecul cu H_2SO_4 şi s-a extras cu eter etilic.

Concentratul obţinut a fost analizat gaz-cromatografic. S-a folosit un cromatograf de gaze Carlo-Elba Model 2450, integrator Spectraphisics, coloana capilară de sticlă. Calculul gaz-cromatografic s-a făcut pe baza unor etaloane sintetizate în acest scop.

Sinteze şi caracterizări de etaloane

Sinteza dioctilsebacatului

Într-un balon prevăzut cu refrigerent pentru reflux s-au introdus 12,5 g (62,5 mmol) acid sebacic, 30 ml (24,4 g; 187,5 mmol) 2-etilhexanol, 5 ml toluen şi 0,5 ml H_2SO_4 concentrat. Se refluxează 30 h pentru anhidrizarea masei. Apa s-a cules separat. S-a îndepărtat toluenul prin distilare. Masa de reacţie răcită s-a turnat peste apă la 2°C. S-a separat stratul organic, iar stratul apos s-a extras cu eter etilic. Extractele eterice reunite s-au spălat rapid cu soluţie de Na HCO_3 şi s-au uscat pe $CaCl_2$. S-a îndepărtat eterul pe baia de apă şi s-a distilat reziduul obţinut la presiune redusă. S-a cules fracţiunea cu p.f. 232°C/2 mm Hg (84% DOS determinat gaz-cromatografic).

Sinteza valerianatului de octil

Într-un balon prevăzut cu refrigerent pentru reflux s-au introdus 9 ml acid valerianic (8,45 g; 83 mmol), 25 ml 2-etilhexanol (2,825 g; 0,16 mol), 20 ml toluen şi 0,5 ml H_2SO_4 concentrat. Apa se culege separat. S-a refluxat timp de 20 h pentru anhidrizarea masei. S-a îndepărtat toluenul, prin distilare. Masa de reacţie răcită s-a turnat peste apa la 2°C. S-a separat stratul organic. Stratul apos s-a extras cu eter etilic. Extractele eterice s-au amestecat cu stratul organic iniţial şi s-au spălat cu soluţie $NaHCO_3$ cu apă şi s-au uscat pe $CaCl_2$. S-a îndepărtat apoi eterul pe baia de apă şi s-a distilat reziduul obţinut la presiune redusă. S-a cules fracţiunea cu p.f. 96-110°C/5 mm Hg (conţinând 87% VO analiza gaz-cromatografică).

Sinteza γ-valerolactonei

Într-un balon prevăzut cu agitare şi termometru s-au picurat 7 g (0,06 mol) acid levulic în 50 ml metanol. Sub agitare, s-a adăugat o soluţie de 3 g (0,05 mol) borohidrură de sodiu în 2 ml soluţie NaOH 2N diluată cu 18 ml apă, menţinând temperatura la 18-25°C. Reacţia s-a perfectat timp de o oră la temperatura camerei. S-a îndepărtat metanolul prin evaporare pe baia de apă.

Soluţia s-a acidulat cu H_2SO_4 concentrat până la *p*H=2 şi s-a refluxat timp de 30 min. După răcire soluţia a fost supusă unei extracţii continue cu eter etilic timp de 10 h. Extractul eteric a fost filtrat, uscat pe sulfat de sodiu anhidru şi evaporat. Reziduul s-a distilat la presiune redusă, culegându-se fracţiunea *p.f.* 70-100°C/4 mm Hg. S-au obţinut 4,5 g (η = 75% γ-valerolactona). Lactona a fost caracterizată prin spectre IR şi RMN.

Sinteza alilacetatului de octil

a) Condensarea clorurii de alil cu ester malonic sodat

Într-un balon prevăzut cu agitator refrigerent pentru reflux, termometru şi tub cu $CaCl_2$ s-au introdus 64 g (64 ml; 0,4 mol) ester malonic proaspăt distilat şi 90 ml benzen. Apoi, s-au adăugat 4,6 g (0,2 atg) sodiu. S-a lăsat sub agitare 3 h la temperatura camerei până la formarea esterului malonic sodat (gel). S-a picurat clorura de alil dizolvată în 20 ml benzen anhidru, controlând temperatura (< 35°C). Amestecul de reacţie s-a menţinut la un reflux slab 24 h. După terminarea refluxului masa de reacţie s-a răcit, s-a pus pe apă cu gheaţă şi s-a separat stratul benzenic (superior). Stratul benzenic s-a spălat cu apă până la *p*H neutru şi s-a uscat pe sulfat de sodiu anhidru. Extractul benzenic uscat s-a distilat pe baia de apă la 100 mm Hg pentru îndepărtarea toluenului. S-a cules fracţiunea cu *p.f.* 80-100°C/4-5 mm Hg. Au rezultat 17 g ester alilmalonic (η = 42,5%).

b) Hidroliza esterului alilmalonic

Într-un balon prevăzut cu refrigerent pentru reflux, s-au introdus 18 g (0,085 mol) ester alilmalonic şi 30 ml soluţie hidroxid de potasiu 50%. Amestecul s-a refluxat 4 h pe baia de ulei. Peste masa de reacţie s-au adăugat 20 ml apă şi s-au distilat alcoolul etilic şi apa 90°C/100 mm Hg. Reziduul din balon s-a răcit la 0°C după care s-au picurat 15 ml H_2SO_4 5M (rece). S-a refluxat timp de 6 h. S-a răcit masa de reacţie, s-a extras cu 5x10 ml eter etilic. Extractul eteric s-a spălat cu apă şi s-a uscat pe $CaCl_2$ anhidră. S-a evaporat eterul pe baia de apă. Acidul s-a distilat la presiune redusă. S-a cules fracţiunea cu *p.f.* 53°C/7 mm Hg. S-au obţinut 7,6 g (η = 90%) acid alilacetic. Acesta a fost caracterizat prin spectru RMN.

c) Esterificarea acidului alilmalonic cu octanol

Într-un balon prevăzut cu refrigerent pentru reflux s-au introdus 4 g acid alilacetic (0,04 mol), 9,5 ml (7,8 g; 0,066 mol) 2-etilhexanol, 0,2 mol H_2SO_4 concentrat şi 25 ml toluen. S-a refluxat amestecul 10 h, apoi s-a distilat toluenul. Masa de reacţie s-a răcit şi s-a turnat peste 10 ml apă la 2°C. S-a separat stratul organic. Stratul apos s-a extras cu 2x10 ml eter etilic. Extractele eterice s-au amestecat cu stratul organic iniţial şi s-au spălat cu soluţie Na_2CO_3 10%, apoi cu apă şi s-a distilat reziduul obţinut la presiune redusă.

Sinteza dioctiladipatului

Într-un balon s-au introdus 1,46 g (0,01 mol) acid adipic. S-au picurat apoi 2,2 ml (1,37 g; 0,03 mol) clorură de tionil proaspăt distilată. Amestecul s-a refluxat pe baia de apă până la dizolvarea completă a acidului, rezultând un lichid galben. S-au distilat la 30 mm Hg excesul de clorură de tionil. Apoi s-a adăugat 7,8 ml (6,5 g; 0,005 mol) 2-etilhexanol sub agitare continuă. Reacţia s-a perfectat 3 h pe baia de apă. S-a distilat excesul de 2-etilhexanol la 150°C/30 mm Hg, iar reziduul s-a distilat la presiune redusă. S-a cules fracţiunea cu p.f. 200-213°C/4 mm Hg. Au rezultat 3 g dioctiladipat (η = 81%).

Rezultate şi discuţii

S-au efectuat electrolize preparative pe platină, grafit şi PtO_2/Ti folosind cantităţi diferite de electricitate în condiţiile prezentate în tabelul 1. Cantitatea de electricitate teoretic necesară q_t a fost calculată în funcţie de numărul de moli de monooctiladipat (MOA) considerând că electroliza a avut loc până la epuizarea acidului liber. La început curentul scade mult (cu circa 7% într-un minut). Pentru menţinerea unui curent relativ constant a fost necesară mărirea treptată a tensiunii de la sursă. Scăderea s-ar putea explica prin acumularea pe suprafaţa electrodului a produşilor de reacţie (cu mase moleculare mari), care difuzează greu în volum.

*p*H soluţiei de electroliză s-a menţinut relativ constant până la q=1,5 q_t după care a crescut continuu. Această comportare s-a explicat prin consumarea integrală a monooctiladipatului, după care a avut loc electroliza sării (MOANa), care a dus la alcalinizarea treptată a electrolitului (*p*H final 8,5-9). Ca urmare, soluţia de electrolit a devenit opalescentă conţinând o suspensie fină de carbonat de sodiu. Rezultatele globale ale electrolizelor sunt prezentate în tabelul 2.

Analizând rezultatele obţinute în electrolizele efectuate pe Pt, se observă că formarea dioctilsebacatului (DOS) este concurată de formarea unor produşi nedoriţi: γ-valerolactona (γ); valerianatul de octil (VO) şi alilacetatul de octil (AAO).

Prelungirea timpului de electroliză (desfăşurarea electrolizei în mediu bazic) a dus la mărirea ponderii acestor produşi în amestecul de reacţie: randamentele de substanţă (η_s) şi de curent (η_c) calculate scăzând în electrolizele II şi III faţă de electroliza I (tabelul 2). Monooctiladipatul de sodiu (MOANa) a fost transformat în timpul prelucrării masei de electroliză în MOA şi s-a regăsit în amestecul final de electroliză analizat gaz-cromatografic. Din analiza datelor prezentate în tabelul 2 s-a observat faptul că dioctiladipatul (DOA) prezentat în materia primă introdusă în electroliză s-a regăsit în amestecul final în cantitate mai mică decât cantitatea iniţială. Scăderea a fost mult accentuată în electrolizele în care s-au folosit cantităţi mult mai mari de electricitate decât cantitatea teoretică, deci în care mediul a devenit din ce în ce mai bazic.

Acest fapt s-a explicat prin hidroliza bazică a DOA care a dus la formarea de acid adipic. Acesta s-a comportat în mediu bazic ca un partener al monooctiladipatului pentru reacţii de oligomerizare electrochimică. În acelaşi sens a pledat şi analiza gaz-cromatografică. Astfel, picul obţinut pentru dioctilsebacat (DOS) s-a lărgit odată cu creşterea cantităţii de electricitate folosită în electroliză, rezultând o "coadă" de produşi mai grei care pot proveni din reacţii de oligomerizare electrochimică (fig. 2).

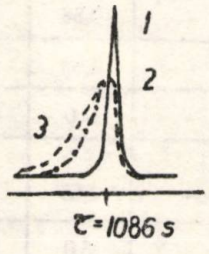


Fig. 2. Aspectul picului pentru DOS obţinut în electrolizele I (*1*);II (*2*);III (*3*)

În electrolizele IV-VI efectuate pe anod de grafit transformarea MOA a dus la dioctilsebacat cu randamente foarte mici de substanţă şi de curent. MOA a fost convertit preferenţial la produşi secundari în principal şi AAO. Aceştia s-au obţinut în cantităţi mult mai mari decât pe platină. A avut loc şi o distrugere fizică a anodului la sfârşitul electrolizei existând o suspensie de grafit în amestecul de reacţie. În electrolizele VII-IX efectuate pe anod de PtO_2/Ti se obţin randamente mici de curent. Conversia este mică, dar randamentele de substanţă sunt mai mari decât pe grafit. Ponderea produşilor secundari (AAO, γ, VO) este mai mică decât pe grafit, dar aceştia sunt cantitativ superiori DOS urmărit.

Tabelul 1

CARACTERISTICI PRINCIPALE ALE ELECTROLIZELOR EFECTUATE PE PLATINĂ, GRAFIT ŞI PtO_2/Ti

6,0	Raport q/q_t	Densitate medie de curent, mA/cm^2	Tensiune medie pe baie, V	*p*H final
Platină				
Electroliza I	2,4	105	18	6,5
Electroliza II	4,8	85	25	7,0
Electroliza III	9,0	85	22	9,0
Grafit				
Electroliza IV	2,4	113	20	6,0
Electroliza V	4,8	106	29	6,5
Electroliza VI	9,3	97	37	9,5
PtO_2/Ti				
Electroliza VII	2,4	35,3	17	6,0
Electroliza VIII	4,9	44,6	20	7,0
Electroliza IX	9,5	71	19	9

Tabelul 2

ANALIZA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A PRODUŞILOR DE ELECTROLIZĂ PE ANOD DE PLATINĂ, GRAFIT ŞI PtO_2/Ti

Produşi electroliză	γ, mmol	AAO	VO	MOA	DOA	DOS, mmol	Produşi grei	η_s	η_c
Masă moleculară, g/mol	100	212	214	258	370	426	-	-	-
Timp retenţie, s	170	445	466	753	986	1086	1086	-	-
Platină Electroliza I	0,3	0,2	0,2	2,1	1,7	0,4	-	34,7	52,0
Electroliza II	0,9	0,5	0,6	1,7	2,4	0,6	0,4	26,3	30,0
Electroliza III	0,9	0,3	0,3	0,5	1,0	0,3	0,1	7,0	26,1
Grafit Electroliza IV	0,5	0,5	-	3,0	2,2	0,01	-	0,88	2,0
Electroliza V	1,14	1,43	0,37	1,79	2,0	0,06	-	2,63	3,92
Electroliza VI	2,13	1,49	0,43	0,4	1,59	0,09	-	2,0	4,3
PtO_2/Ti Electroliza VII	0,2	0,06	-	1,55	0,82	0,03	-	2,63	18,8
Electroliza VIII	0,27	0,13	-	2,67	1,67	0,14	-	6,0	41,2
Electroliza IX	0,44	0,19	0,1	2,86	1,69	0,13	-	2,9	26,3

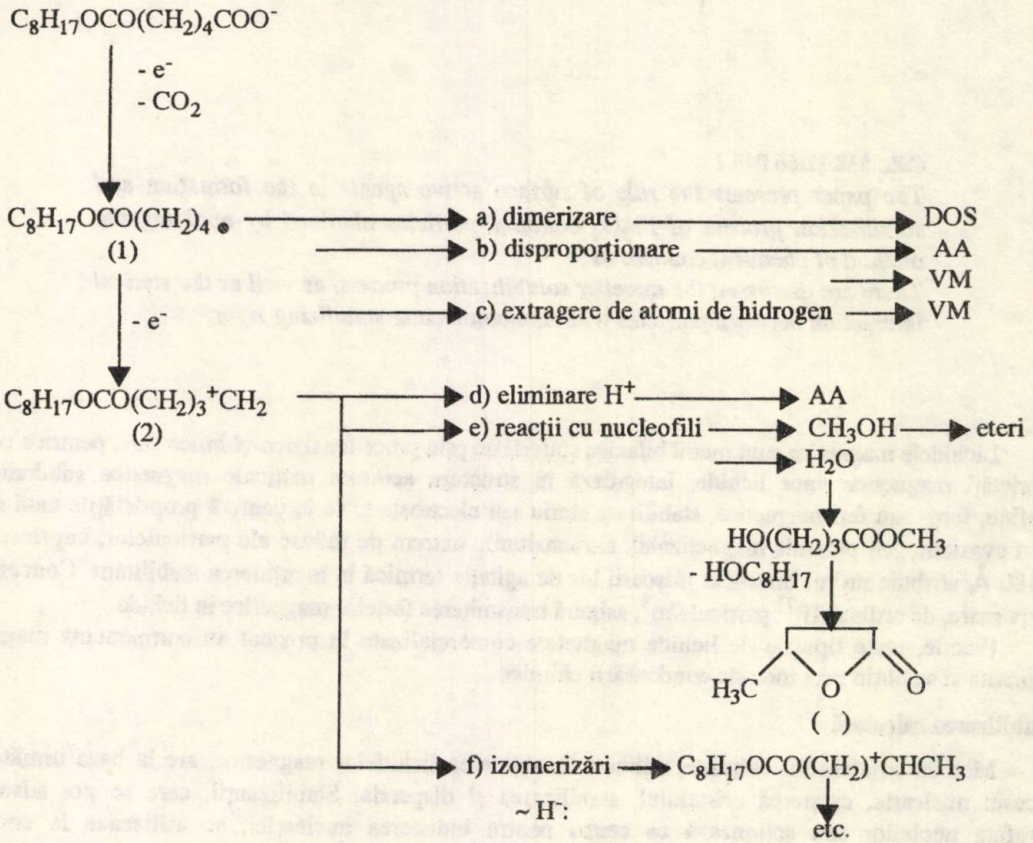
Concluzii

Prin analogie cu procesul oxidării electrochimice a monometiladipatului (MMA) [3] s-a elaborat o schemă de oxidare a monooctiladipatului (MOA). Schema 1 prezintă produşii principali care sunt aşteptaţi la oxidarea electrochimică a monooctiladipatului. Aceştia pot proveni fie din oxidarea monoelectronică cu formare ca intermediar a unui radical (1), sau din oxidare bielectronică cu formare ca intermediar a unui carbocation (2). Radicalul (1) poate suferi reacţiile de stabilizare caracteristice acestei specii:

a) dimerizare care duce la produsul urmărit în sinteza dioctilsebacatului (DOS);

b) disproporţionare cu formare de alilacetat de octil (AAO) şi valerianatul de octil;

c) extragere de atomi de hidrogen cu formare de VO.



Carbocationul (2) poate suferi la rândul său reacţiile de stabilizare:

d) eliminare de proton cu formare de alchene (AAO în acest caz);

e) reacţii cu nucleofilii prezenţi în soluţie, apă sau anioni de carboxilat;

f) izomerizări la carbocationii mai stabili care se stabilizează la rândul lor în acelaşi mod.

Analizând rezultatele obţinute la oxidarea anodică a monooctiladipatului (MOA) pe cei trei electrozi studiaţi în scopul obţinerii dioctilsebacatului (DOS), s-a observat faptul că DOS a fost produsul principal al oxidării numai pe anod de platină, pe care s-au obţinut cele mai bune randamente de substanţă şi de curent. Pe anod de grafit şi PtO_2/Ti, conversia MOA la DOS este foarte mică, iar ponderea produşilor secundari (VO, AAO şi γ) este mult mai mare decât DOS.

Prelungirea electrolizei pe anod de platină în mediu alcalin duce la scăderea randamentelor de substanţă şi de curent de DOS şi la apariţia de produşi mai grei decât DOS, rezultaţi probabil în urma unor procese de oligomerizare electrochimică. Aceste procese sunt favorizate de hidroliza bazică a esterilor prezenţi în mediu (în principal DOA). Desfăşurarea electrolizei în mediu alcalin a determinat, de asemenea, creşterea tensiunii pe baie şi apariţia de Na_2CO_3 (suspensie în mediu metanolic al electrolitului).

Bibliografie

1. xxx Organicum, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982, p. 706
2. MAC MAHON, J.D. şi RUSSEL, L.E., Chem. Industries, 57, 1945, p. 462; C.A. 40, 1946
3. UNGUREANU, M., Teza de doctorat, Bucureşti, 1988

Intrat în redacţie: 20.V.1994

DOINA BICĂ
IOAN BICĂ

Fenomene interfaciale în stabilizarea lichidelor magnetice

C.Z.: 538.22:66.048.2

The paper presents the role of surface active agents in the formation and stabilization process of Fe_3O_4 colloidal particles obtained by applying the method of chemical condensation.
There are discussed the micellar solubilization process, as well as the sterical interaction between particles with monomolecular stabilizing layer.

Lichidele magnetice sunt medii bifazice sinterizate prin procedee fizico-chimice care, pentru a conferi proprietăţi magnetice unor lichide, integrează în structura acestora particule magnetice subdomenice, ultrafine, fero- sau feri-magnetice, stabilizate steric sau electrostatic ce le conferă proprietăţile unui mediu lichid cvasiomogen puternic magnetizabil. Dimensiunile extrem de reduse ale particulelor, cuprinse între 40-180 Å, atribuie un rol însemnat mişcării lor de agitaţie termică în menţinerea stabilităţii. Concentraţia relativ mare, de ordinul 10^{23} particule/m^3, asigură transmiterea forţelor magnetice în lichide.

Practic, toate tipurile de lichide magnetice comercializate în prezent au componenta magnetică magnetita şi se obţin prin metoda condensării chimice.

Solubilizarea micelară

Metoda condensării chimice, utilizată la obţinerea lichidelor magnetice, are la bază următoarele procese: nucleaţia, creşterea cristalului, stabilizarea şi dispersia. Stabilizanţii, care se pot adsorbi la suprafaţa nucleilor sau acţionează ca centri pentru inducerea nucleaţiei, se utilizează la controlul procesului de nucleaţie şi de stabilizare a particulelor.

Energia liberă de formare a nucleilor sferici este dată de expresia (Gibbs, Volmer, 1939):

$$G = 4\pi\sigma - [4\pi r^3\rho/3M] \cdot \ln(S/S_0) \qquad (1)$$

unde: r este raza nucleilor;
σ - energia specifică de suprafaţă;
M - masa moleculară;
ρ - densitatea;
S/S_0 - suprasaturaţia relativă.

Deoarece atât σ cât şi S/S_0 sunt afectaţi de prezenţa stabilizantului, rezultă că prezenţa stabilizantului contribuie la micşorarea energiei libere de formare a nucleilor. Creşterea cristalului (maturizarea Ostwald) are loc ca rezultat al diferenţelor de solubilitate dintre cristalele mici şi cele mari conform relaţiei:

$$[RT/M] \cdot \ln S_2/S_1 = [2\sigma/\rho]\,[1/r_1 - 1/r_2] \qquad (2)$$

unde: S_1, S_2 sunt solubilităţile cristalelor;
r_1, r_2 - razele cristalelor.

Dr. chim. DOINA BICĂ, Universitatea Tehnică Timişoara. Centrul de Cercetări de Hidrodinamică, Cavitaţie şi Lichide Magnetice
Dr. fiz. IOAN BICĂ, Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie

Conform acestei teorii se dizolvă de preferință cristalele mici și moleculele de solvent astfel create difuzează la suprafața cristalelor mari și se încorporează în structura acestora.

Prezența stabilizantului poate afecta viteza de creștere a cristalului, modificând unul sau ambele din aceste procese. Încorporarea solventului în micelele de stabilizant contribuie la micșorarea coeficientului de difuzie cu circa un ordin de mărime, și la creșterea gradientului de concentrație a solventului cu câteva ordine de mărime [1]. Deci efectul net este creșterea cristalelor mari pe seama celor mici, modificându-se drastic structura cristalină a acestora.

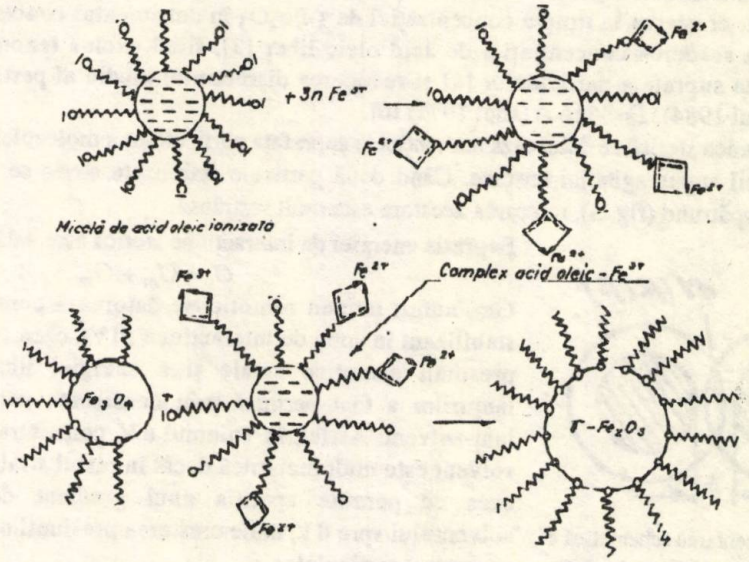


Fig. 1. Contribuția stabilizatorilor la procesul de creștere a particulelor coloidale

În figura 1 este redată o schemă a procesului de solubilizare micelară care ar putea avea loc în cazul particulelor de magnetită. Ionii de Fe^{3+} formează legături complexe cu grupările carboxilat ($pH>8$) ale micelei de stabilizant (ex. acid oleic).

$$nFe_3O_4 \rightarrow nFe_3O_4 \rightarrow [nFe^{2+}, 2nFe^{3+}, 4nO^{2-}] \rightarrow 3nFe^{3+} \quad (3)$$

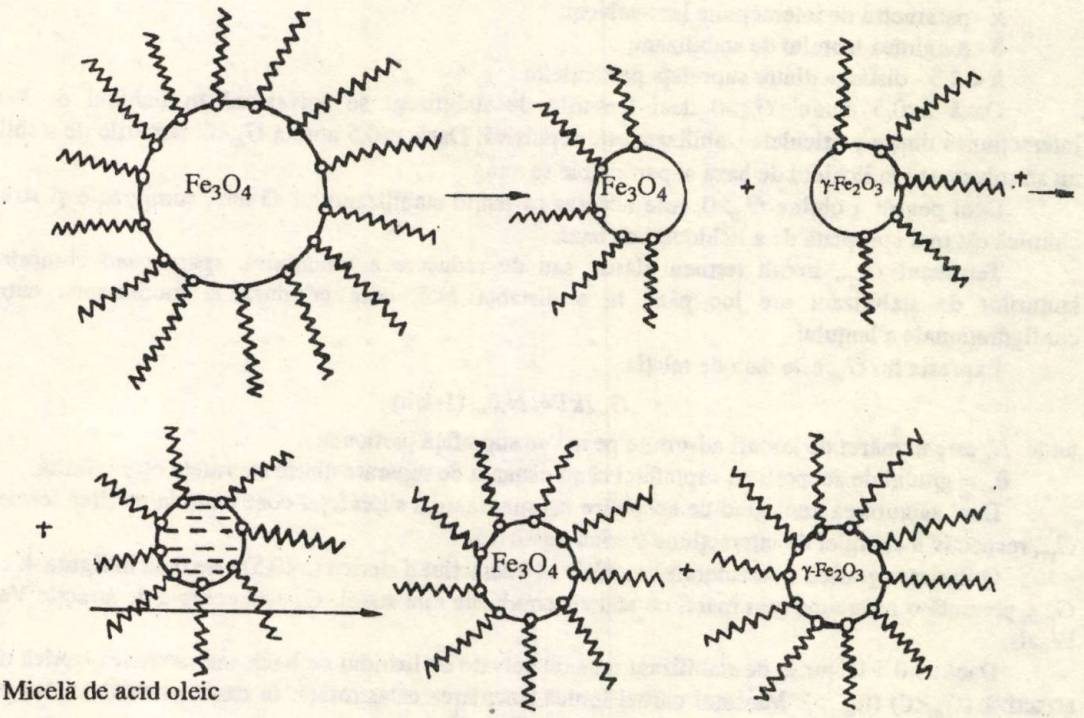


Fig. 2. Procesul de solubilizare micelară în lichide magnetice pe bază de hidrocarburi

Solubilizarea micelară creşte cu creşterea temperaturii, deoarece creşte solubilitatea solventului, respectiv volumul micelelor de stabilizant. Conform unor teorii mai noi [2], acest proces de solubilizare decurge şi în sens invers şi anume desprinderea solventului împreună cu stabilizantul de la suprafaţa particulelor mai mari şi migrarea acestora spre interiorul soluţiei, energia de activare pentru acest proces fiind mai mică. În cazul lichidelor magnetice cu particule de Fe_3O_4 dispersate în hidrocarburi, solubilizarea micelară este ilustrată de figura 2. Aplicând această teorie a solubilizării micelare pentru lichide magnetice se pot explica unele fenomene observate experimental de unii autori şi anume: creşterea în timp a concentraţiei de τ-Fe_2O_3 în detrimentul concentraţiei magnetitei, concomitent cu scăderea concentraţiei de acid oleic liber [3], fiind exclus fenomenul de oxidare a ionilor de fier la suprafaţa particulelor [4] şi reducerea diametrului mediu al particulelor magentice, D=105±6 Å (anul 1984), D=86±6 Å (anul 1991) [6].

Interacţiunea sterică se datorează adsorbţiei la suprafaţa particulelor a moleculelor de stabilizanţi cu lanţ lung flexibil supus agitaţiei termice. Când două particule stabilizate steric se apropie astfel încât lanţurile se interpătrund (fig. 3), mişcarea acestora este mult restrânsă.

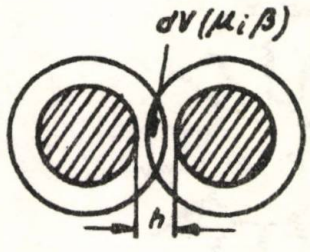


Fig. 3. Reprezentarea schematică a suprapunerii straturilor adsorbite

Expresia energiei de interacţiune sterică este dată de relaţia [4]:

$$G_s = G_m + G_{vr} \quad (4)$$

Gm, numit termen osmotic, se datorează contracţiei lanţului de stabilizant în zona de interacţiune (dV), ceea ce duce la creşterea presiunii osmotice locale şi a energiei libere. Suprapunerea lanţurilor a fost permisă prin desfacerea parţială a legăturilor lanţ-solvent. Astfel, în volumul dV, concentraţia moleculelor de solvent este mult mai mică decât în restul stratului de stabilizant, ceea ce permite apariţia unui gradient de concentraţie al solventului spre dV, unde creşterea presiunii osmotice va duce la separarea particulelor.

Valoarea lui G_m poate fi calculată folosind relaţia Fischer:

$$G_m/kT = (4\pi\varphi_2^2/V_1)\,(1-x)\,(\delta - h/2)\,(3r + 2\delta + h/2) \quad (5)$$

unde: φ_2^2 este concentraţia volumică a stabilizantului în stratul adsorbit;

V_1 - volumul unei molecule de solvent;

x - parametru de interacţiune lanţ-solvent;

δ - lungimea lanţului de stabilizant;

$h < 2\,\delta$ - distanţa dintre suprafaţa particulelor.

Dacă x<0,5 atunci G_m>0 deci lanţurile de stabilizant se solvatează în lichidul de bază şi interacţiunea dintre particulele stabilizate este repulsivă. Dacă x>0,5 atunci G_m<0, lanţurile de stabilizant nu se solvatează în lichidul de bază şi particulele se atrag.

Deci pentru a obţine G_m>0, este necesar ca lanţul stabilizantului să aibă compoziţie şi structură chimică cât mai apropiată de a lichidului de bază.

Termenul G_{vr}, numit termen elastic sau de reducere a volumului, apare când comprimarea lanţurilor de stabilizant are loc până la o distanţă h<δ, ceea ce duce la modificarea entropiei configuraţionale a lanţului.

Expresia lui G_{vr} este dată de relaţia:

$$G_{vr}/kT = N_s\theta_\infty\,(1-h/\delta) \quad (6)$$

unde: N_s este numărul de lanţuri adsorbite pe m^2 de suprafaţă particulă;

θ_∞ = gradul de acoperire a suprafeţei când distanţa de separare dintre suprafeţe este infinită.

Deci asigurarea unui grad de acoperire cât mai mare a suprafeţei contribuie la mărirea termenului G_{vr}, respectiv a energiei de interacţiune sterică repulsivă.

O ilustrare grafică a caracterului repulsiv al interacţiunii sterice (x<0,5) este dată în figura 4. Cu cât G_{min} prezintă o adâncime mai mare, cu atât sistemul este mai stabil. G_a este energia de atracţie Van der Waals.

Dacă x>0,5 lanţurile de stabilizant nu sunt solvate de lichidul de bază, interacţiunea sterică devine atractivă (G_m<0) (fig. 5). Minimul curbei indică floculareа catastrofală. În cazul particulelor magnetice intervine şi forţa magnetică, care impune o valoare δ>20 Å

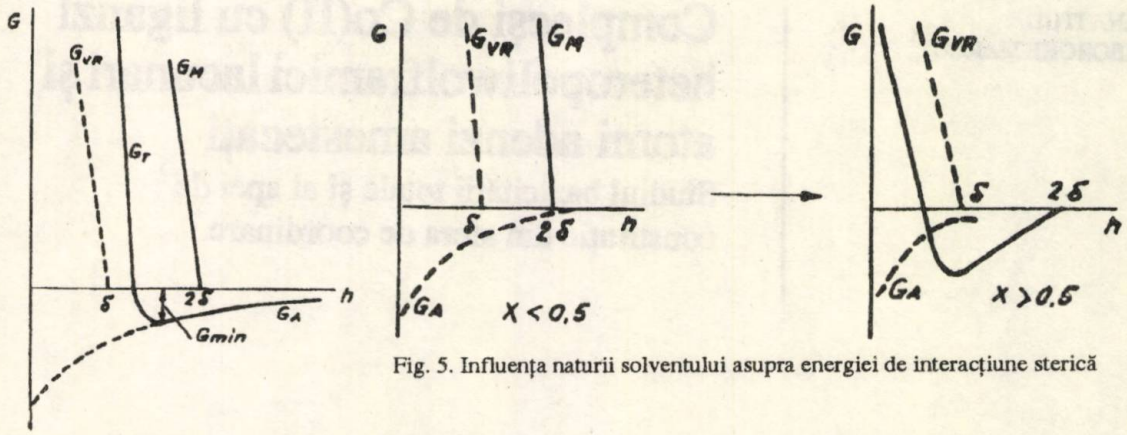


Fig. 5. Influenţa naturii solventului asupra energiei de interacţiune sterică

Fig. 4. Variaţia energiei de interacţiune sterică cu distanţa dintre suprafeţele particulelor

Concluzii

1) Prezenţa stabilizantului liber (acid oleic) într-un lichid magnetic permite menţinerea echilibrului caracteristic chemisorbţiei şi în acelaşi timp asigură condiţia stabilizării parţiale a noilor particule rezultate în procesul de solubilizare micelară.
2) Acizii monocarboxilici asigură singuri dispersia particulelor magnetice doar în medii organice nepolare, deoarece numai în acest caz $G_m>0$.

Bibliografie

1. TRADOS, T.E., Particle Ceronth in Suspensions, Academic Press, Londra, 1973
2. CHAN, P.R., EVANS, D.F. şi CUSSLER, E.L., A.I. Chem. E.J., **22**, 1976, p. 1006
3. LESNIKOVICH, A.I., SHUNKEVICH, T.M., NAUMENKO, V.N., VOROBYOVA, S.A. şi BAYKOV, M.V., J. Magn. Magn. Mater, **85**, 1990, p. 14
4. SHIPKO, M.N., BELENOGOVA, A.K. şi SITNIKOV, A.F., J. Magn. Magn. Mater, **85**, 1990, p. 100
5. TRADOS, T.E., Surfactants, Academic Press, Londra, 1984
6. BICĂ, D., Sixth International Conference on Magnetic Fluids, July 20-24, 1992, Programme and Abstracts, p. 268

Intrat în redacţie : 3.V.1993

DANA ITUL
GHEORGHE MARCU

Complecşi de Co(II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari şi atomi adenzi amestecaţi

Studiul bazicităţii totale şi al apei de constituţie din sfera de coordinare

C.Z.: 546.732

The basicity of Co(II) new complex combinations with heteropolywolfram lacunary ligands and mixed addend atoms was studied and determined by conductometric titration; it was proved to be 5 and 6 respectively for the modified Keggin structure complexes: $K_5[Co(PMo_2W_9O_{39})H_2O].14H_2O$ and $K_6[Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O].14H_2O$ and 8 or 10 respectively for the modified Dawson structure complexes: $K_8[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O].18H_2O$ and $K_{10}[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O].18H_2O$.

Based on the synthesis and analysis of the pyridine salts corresponding to the studied complexes, the existence of a water molecule in the coordination sphere, fixed as a ligand to the Co(II) ion and completing its hexacoordination, was also confirmed.

În continuarea studiilor [1-3], care au dus la sinteza complecşilor noi de Co(II), cu liganzi heteropoliwolframici lacunari şi atomi adenzi amestecaţi:

$K_5[Co(PMo_2W_9O_{39})H_2O].14H_2O$; $K_6[Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O].14H_2O$

$K_8[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O].18H_2O$; $K_{10}[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O].18H_2O$

s-a urmărit determinarea sarcinii ionice a edificiilor anionice complexe ale acestora şi investigarea apei de constituţie din sfera de coordinare, în vederea confirmării rezultatelor analizelor chimice şi a obţinerii de noi informaţii legate de structura lor.

Determinarea bazicităţii totale.

Metoda utilizată în mod curent, în probleme de acest gen, este titrarea conductometrică [4, 5], care se caracterizează prin simplitate, rapiditate şi exactitate.

Experimental, s-au titrat conductometric câte 50 ml soluţie conţinând săruri de potasiu ale heteropoliwolframaţilor complecşi studiaţi, de concentraţie 10^{-3} m, cu soluţii de acetat' de taliu (I) de concentraţie 10^{-2} m, la *p*H 4,0 având ca rezultat formarea de precipitate greu solubile. Conductanţa soluţiilor s-a urmărit cu ajutorul unui conductometru de tip OK-102 (Radelkis) dotat cu electrod inelar de inox, la o temperatură de 60-70°C. După corectarea valorilor conductanţelor obţinute practic, cu factorul de diluţie, acestea s-au reprezentat grafic în funcţie de echivalenţii de Tl (I)/ 1 ml heteropoliwolframat, obţinându-se curbele caracteristice, constituite din două semidrepte ascendente, din a căror intersecţie s-au stabilit punctele de echivalenţă şi de aici bazicitatea complecşilor cercetaţi.

In cazul complecşilor de Co(II) cu liganzi nesaturaţi de tip Keggin şi atomi adenzi amestecaţi: $K_5[Co(PMo_2W_9O_{19})H_2O$. aq, respectiv $K_6[Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O$. aq, rezultatele obţinute cu ajutorul curbelor conductometrice (fig. 1, 2) atestă bazicitatea 5, respectiv 6, în mod convingător (tabelul 1).

De asemenea, în cazul complecşilor de Co(II) cu liganzi nesaturaţi de tip Dawson şi atomi adenzi amestecaţi: $K_8[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O$.aq şi $K_{10}[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O$.aq, aşa cum rezultă din curbele conductometrice (fig. 3, 4), prezintă bazicitatea 8, respectiv 10 (tabelul 1).

Ing. DANA ITUL, prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU, Universitatea "Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca,Facultatea de Chimie şi Chimie Industrială

Tabelul 1

BAZICITATEA TOTALĂ
A SPECIILOR COMPLEXE HETEROPOLIWOLFRAMICE DE Co(II)

Complecși studiați	Bazicitatea totală, echiv. Tl(I)/mol hpa
Complecși cu structură Keggin modificată	
$K_5[Co(PMo_2W_9O_{39})H_2O].14H_2O$	5
$K_6[Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O].14H_2O$	6
Complecși cu structură Dawson modificată	
$K_8[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O].18H_2O$	8
$K_{10}[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O].18H_2O$	10

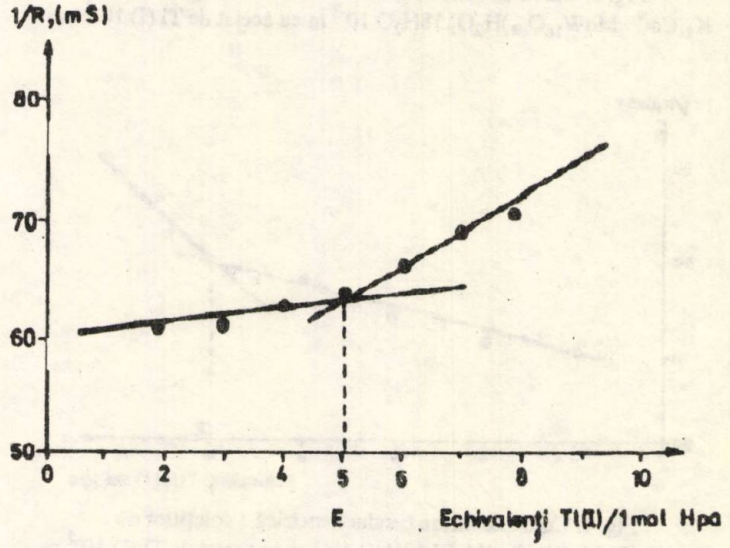


Fig. 1. Curba de titrare conductometrică a soluțiilor de $K_5[Co(PMo_2W_9O_{39})H_2O].14H_2O$ 10^{-3} m cu acetat de Tl (I) 10^{-2} m

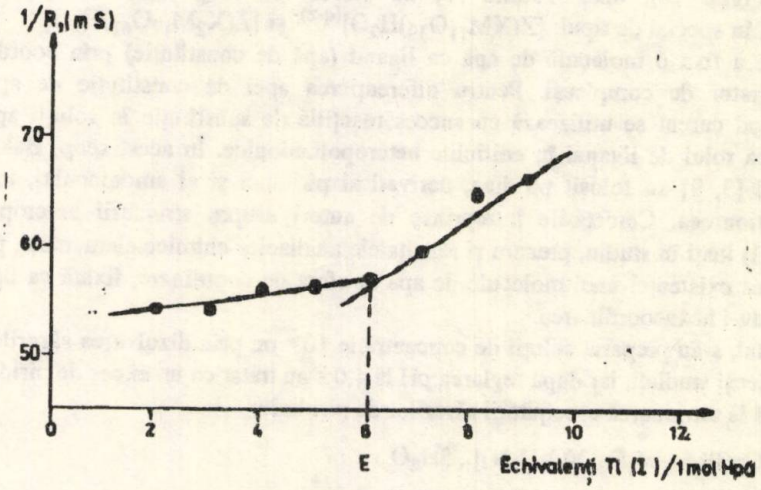


Fig. 2. Curba de titrare conductometrică a soluțiilor de $K_6[Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O].14H_2O$ 10^{-3} m cu acetat de Tl (I) 10^{-2} m

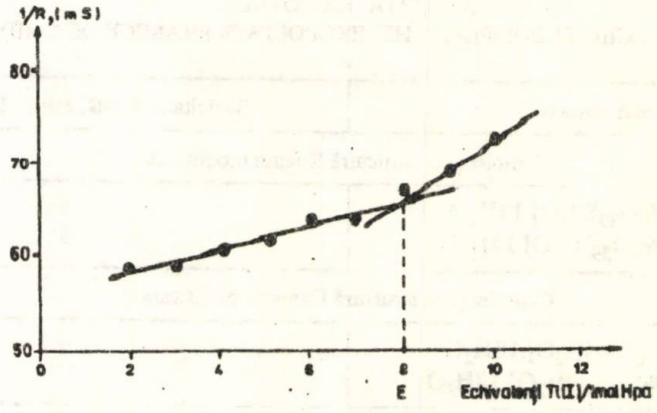


Fig. 3. Curba de titrare conductometrică a soluţiilor de $K_8[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O].18H_2O$ 10^{-3} m cu acetat de Tl (I) 10^{-2} m

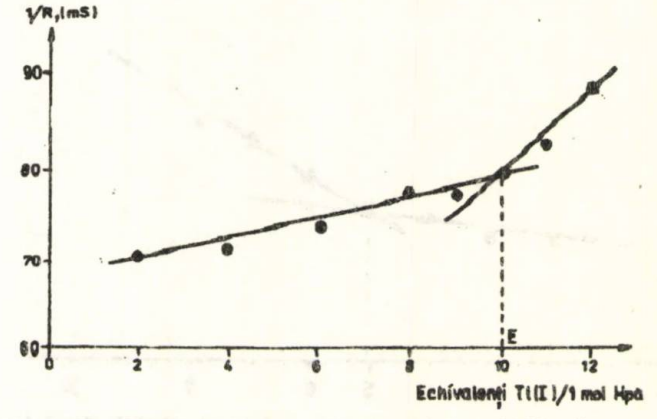


Fig. 4. Curba de titrare conductometrică a soluţiilor de $K_{10}[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O].18H_2O$ 10^{-3} m cu acetat de Tl (I) 10^{-2} m

Investigarea apei de constituţie din sfera de coordinare

Baker şi Figgis [6], apoi Tourné [7] au stabilit că majoritatea complecşilor cu liganzi heteropolianionici, în special de tipul: $[Z(XM_{11}O_{39})H_2O]^{(q-z)-}$ şi $[Z(X_2M_{17}O_{61})H_2O]^{(6n-z)-}$, unde M=Mo, W, au tendinţa de a fixa o moleculă de apă ca ligand (apă de constituţie) prin coordinare la atomul secundar Z, generator de complecşi. Pentru diferenţierea apei de constituţie de apă de reţea (de cristalizare), în mod curent se utilizează cu succes reacţiile de substituţie în soluţii apoase cu diferiţi reactivi ce pot juca rolul de liganzi în edificiile heteropolianionice. În acest scop, Baker şi Figgis [6], Tourné [8] şi alţii [3, 9] au folosit piridina, derivaţi ai piridinei şi ai amoniacului, iar Weakley [10] izotiocianatul şi tioureea. Cercetările întreprinse de autori asupra structurii heteropoliwolframaţilor complecşi de Co(II) luaţi în studiu, precum şi rezultatele analizelor chimice elementale, pledează în toate cazurile în favoarea existenţei unei molecule de apă în sfera de coordinare, fixată ca ligand la ionul de Co(II), completându-i hexacoordinarea.

Experimental, s-au preparat soluţii de concentraţie 10^{-2} m, prin dizolvarea sărurilor de potasiu ale speciilor de complecşi studiaţi, iar după reglarea *p*H la 4,0 s-au tratat cu un exces de piridină, ajustând din nou *p*H la 4,0 până la terminarea precipitării sărurilor de piridiniu:

$(C_5H_6N)_5[Co(PMo_2W_9O_{39})(C_5H_5N)] \cdot 5H_2O$

$(C_5H_6N)_6[Co(SiMo_2W_9O_{39})(C_5H_5N)] \cdot 5H_2O$

$(C_5H_6N)_8[Co(P_2MoW_{16}O_{61})(C_5H_5N)] \cdot 8H_2O$

$(C_5H_6N)_{10}[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})(C_5H_5N)] \cdot 8H_2O$

Tabelul 2

ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTALĂ A SĂRURILOR DE PIRIDINIU, A COMPLECŞILOR HETEROPOLIWOLFRAMICI DE Co(II) CU STRUCTURĂ KEGGIN MODIFICATĂ

Componenta analizată	Complexul heteropoliwolframic de Co(II) şi masa moleculară (M)			
	$(C_5H_6N)_5[Co(PMo_2W_9O_{39})(C_5H_5N)] \cdot 5H_2O$ M = 3129,70		$(C_5H_5N)_6[Co(SiMo_2W_9O_{39})(C_5H_5N)] \cdot 5H_2O$ M = 3206,92	
	calculat, %	determinat, %	calculat, %	determinat, %
Co	1,88	1,95	1,83	1,86
P(Si)	0,98	1,00	0,87	0,90
Mo	6,13	6,25	5,98	6,15
W	52,85	53,01	51,58	51,79
C	11,70	11,70	13,10	13,29
N	2,68	2,73	2,62	2,69
H_2O	2,87	2,93	2,80	2,87

Tabelul 3

ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTALĂ A SĂRURILOR DE PIRIDINIU, A COMPLECŞILOR HETEROPOLIWOLFRAMICI DE Co(II) CU STRUCTURĂ KEGGIN MODIFICATĂ

Componenta analizată	Complexul heteropoliwolframic de Co(II) şi masa moleculară (M)			
	$(C_5H_6N)_8[Co(P_2MoW_{16}O_{61})(C_5H_5N)] \cdot 8H_2O$ M = 4997,70		$(C_5H_6N)_{10}[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})(C_5H_5N)] \cdot 8H_2O$ M = 5152,15	
	calculat, %	determinat, %	calculat, %	determinat, %
Co	1,18	1,22	1,14	1,19
P(Si)	1,24	1,30	1,09	1,15
Mo	1,92	1,96	1,86	1,90
W	58,84	59,02	57,07	57,27
C	10,81	10,92	12,82	12,90
N	2,52	2,55	2,99	3,02
H_2O	2,88	2,92	2,79	2,81

Sărurile de piridiniu, obţinute, se filtrează, se spală cu o soluţie apoasă de piridină şi pentru purificare se dizolvă şi se recristalizează dintr-o soluţie apoasă de piridină de concentraţie 0,1%. În cele din urmă se obţin pulberi cristaline colorate în brun, în general mai deschise la culoare decât sărurile iniţiale, cărora li s-a făcut analiza chimică elementală prin procedeele clasice [1].

Rezultatele obţinute sunt trecute în tabelele 2 şi 3 şi ele confirmă pe deplin existenţa unei molecule de apă de coordinare în sfera complexă a edificiilor cercetate, care satisface hexacoordinarea ionului de Co(II). Se menţionează că azotul s-a determinat prin metoda Kjeldahl, carbonul prin arderea probei şi absorbţia dioxidului de carbon într-o soluţie titrată de NaOH, iar apa s-a determinat pe cale termogravimetrică [11].

Concluzii

Valorile obţinute experimental prin titrare conductometrică, de 5 şi 6 pentru speciile cu structură Keggin modificată, respectiv 8 şi 10 pentru cele cu structură Dawson modificată, sunt în deplină concordanţă cu valorile experimentale rezultate prin analiza chimică elementală a compuşilor studiaţi.

De asemenea, sinteza şi analiza sărurilor de piridiniu corespunzătoare complecşilor studiaţi, au confirmat existenţa unei molecule de apă de constituţie, care satisface hexacoordinarea Co(II).

Bibliografie

1. ITUL, D., Teză de doctorat, Universitatea "Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca, 1994
2. ITUL, D. şi MARCU, G., Rev.Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 2, 1995, p. 143
3. ITUL, D. şi MARCU, G., Rev.Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 5, 1995, p. 445
4. PĂTRUŢ, A., Teză de doctorat, Biblioteca Institutului de Chimie, Cluj-Napoca, 1987
5. PĂTRUŢ, V., Teză de doctorat, Biblioteca Institutului de Chimie, Cluj-Napoca, 1987
6. BAKER, L.C.W. şi FIGGIS, J.S., J.Am.Chem.Soc., **92**, 1970, p. 3794
7. TOURNÉ, C.M. şi TOURNÉ, G.P., Bull.Soc.Chim.France, **4**, 1969, p. 1124
8. TOURNÉ, C., REVEL, A. şi TOURNÉ, G., Rev.Chim.Min., **14**, 1977, p. 537
9. PAL, I., Teză de doctorat, Biblioteca Institutului de Chimie, Cluj-Napoca, 1988
10. WEAKLEY, T.J.R., J.Chem.Soc., Dalton Trans., **3**,1973, p. 341
11. MOROZ, I.A., KRIVOLOC, V.I şi , ZAIAŢ, M., J.Neorg.Khim., **31**, nr. 7, 1986, p. 1723

Intrat în redacţie : 4 IV 1995

Recenzie

EIDGENOESSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH. DISSERTATIONEN AUF MICROFICHEN. **(Şcoala Politehnică Federală din Zürich. Teze de doctorat pe microfişe).**

Lista 45. August 1995

Din lista tezelor de doctorat susţinute la Şcoala Politehnică Federală din Zürich sunt utile pentru chimişti următoarele lucrări, care se pot procura:

- Gloor, A.P., Cercetări asupra influenţei clorului în hidrogenarea CO peste catalizatori de Rh/SiO_2 şi Pd/SiO_2
- Bossler, H.G., Modificarea peptidelor prin C-alchilare în diferite sisteme enolat.
- Bertea, E.L., Nitrarea benzenului peste zeoliţi
- Wehrli, B.M., Simularea numerică a proceselor de amestecare şi a reacţiilor chimice în curgere laminară necompresibilă
- Mossi, W., Activarea orto-C-H în modificarea meta-toluidinei cu paladiu (II)
- Tagana, E., Caracterizarea enzimelor hemicelulolitice din actinomicete pentru degradarea şi modificarea lignocelulozei
- Cueto Priede, R.S. Proprietăţile electrice şi magnetice ale arilcarboxilaţilor de cupru
- Schneider, H., Cercetări DRIFT "in situ" asupra reducerii catalitice selective a NO cu NH_3
- Schlegel, A., Cercetări experimentale şi numerice asupra formării NO_x la stabilizarea catalitică şi necatalitică, la preîncălzirea slabă a amestecurilor
- Püntener, K.A., Complecşi chiralici de Pd cu liganzi de azot tridintali
- Eberhard, J.E., Cinetici şi mecanisme de radicali OH iniţiatori de oxidare ai compuşilor organici volatili în condiţii de simulare troposferică
- Perlinger, J.A., Reducerea alcanilor polihalogenaţi cu mediatori de transfer de electroni în soluţii apoase
- Kradolfer, T., Complecşi metalici cu 1,3,5-triamino-1,3,5-tridesoxi-cis-inosit şi 1,3,5-tridezoxi-1,3,5-tris (dimetilamino)-cis-inosit
- Egli, A., Sinteza şi caracterizarea combinaţiilor carbonilice de reniu (v) inosit şi reniu (I) pentru aplicaţii în medicina nucleară
- Weidenhaupt, A.N.J., Combinaţiile de zinc trialchilice: în special în sistemul octanol/apă, sorbţia pe suprafaţa mineralelor

C.A. COCIAŞU

TUDOR ROȘU
DUMITRU NEGOIU
FLORIN NEACȘU

Combinații complexe ale Cu(II) cu liganzi ce conțin atomi donori de azot

C.Z.: 541.4:546.56

This paper describes the preparation and characterization of some complex Cu(II) combinations with pyridil-azonaphthol (PAN) and p-nitrobenzene-azoresorcinol (NAR) ligands.

The IR-UV-VIS and RES spectra were done in order to establish the stereochemistry of these complex combinations.

Based on the data thus obtained, the newly synthetized formulations were attributed formulations of the distorted tetrahedric symmetry group.

Configurația d^9 a ionului de Cu(II) constituie subiectul a numeroase lucrări datorită comportamentului său atunci când este plasat într-o înconjurare de simetrie octaedrică sau tetraedrică.

Cu excepția combinației complexe $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, care este un octaedru regulat format din atomii de azot în jurul ionului Cu^{2+} [1], majoritatea combinațiilor complexe ale Cu(II) cu liganzi, ce conțin atomi donori de azot, sunt caracterizate de distorsiuni Jahn-Teller.

Astfel, Duckworth U.F. și colaboratorii [2] demonstrează că, în combinația complexă $[Cu(2\text{-metil piridină})_2]Cl_2$, împiedicările sterice obligă ionul Cu^{2+} să adopte o coordinare piramidal-tetragonală distorsionată.

În lucrarea [3] Montgomery H. și Lingafelter C.E. au descris combinația complexă $Cu(L_4)X_2$, unde X=I,Cl,NO_3, iar L=imidazol, caracterizată de un aranjament octaedric distorsionat. Studiile de raze X efectuate pe pulberea microcristalică a combinației complexe Cu(II) [2,2'bis(2-imidazol)trifenil]$(ClO_4)_2$ indică o simetrie de tipul D_{2d}. Astfel, unghiul N-Cu(II)-N variază de la 87,7 până la 89,5°, fiind foarte apropiat de valoarea de 90°C specifică grupului de simetrie T_d sau D_{2d} [4].

Studiile cristalografice ale combinațiilor complexe trinucleare de Cu(II) cu imidazol și dietilendiamină arată că atomul de Cu(II) are o configurație octaedrică distorsionată, iar inelul imidazolic este orientat fie paralel, fie perpendicular pe planul tetragonal [5].

În această lucrare este prezentată obținerea în stare solidă și caracterizarea unor combinații complexe ale Cu(II) cu liganzii:

- piridil-azo-naftol (PAN);
- *p*-nitrobenzen-azo-rezorcinol (NAR).

Partea experimentală

Liganzii piridil-azo-naftol și *p*-nitrobenzen-azo-rezorcinol au fost inițial purificați, prin recristalizare din soluție alcoolică.

După purificare, peste o soluție concentrată de ligand se adaugă câteva picături de amoniac. Această soluție se încălzește până când nu se mai degajă amoniac realizându-se astfel o soluție cu un ușor caracter alcalin. La soluția astfel obținută se adaugă o soluție alcoolică concentrată de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Utilizând separat cei doi liganzi s-au obținut precipitate colorate diferit (verde-închis în cazul ligandului PAN și brun-închis în cazul ligandului NAR).

Dr. chim. TUDOR ROȘU, prof. dr. doc. DUMITRU NEGOIU, chim. FLORIN NEACȘU. Universitatea București, Facultatea de Chimie

Precipitatele astfel obținute s-au spălat de câteva ori cu metanol și apoi s-au uscat în atmosferă lipsită de umiditate.

Analiza elementară de C, H și N s-a efectuat cu ajutorul microdozatorului Touren, iar determinarea cantitativă a ionilor Cu^{2+} s-a efectuat prin spectroscopie de absorbție atomică cu ajutorul spectrofotometrului AAS-IN.

Spectrele IR și UV-VIS s-au efectuat folosind spectrofotometrul Perkin-Elmer și respectiv VSU-2P, iar spectrele RES s-au efectuat cu spectrometrul ART5-IFA.

Rezultate și discuții

Combinațiile complexe sintetizate sunt cristaline, colorate diferit, insolubile în apă, tetrahidrofuran și dimetilformamidă.

În scopul stabilirii compoziției și structurii noilor combinații complexe s-au efectuat:

- analiza elementară de C,H,N și Cu(II);
- spectrele IR pe domeniile: 4000-400 cm^{-1} și 600-200 cm^{-1};
- spectrele electronice;
- spectrele RES.

Rezultatele analizei elementare de C, H, N, efectuate pentru combinațiile complexe, precum și conținutul de ioni Cu^{2+} sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTARĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE ALE Cu(II) CU LIGANZII PAN ȘI NAR

Compus	C%		H%		N%		Cu%	
	calculat	experimentat	calculat	experimentat	calculat	experimentat	calculat	experimentat
$C_{30}H_{20}N_6O_2Cu$	64,28	63,00	15,00	16,36	3,57	3,89	11,42	10,00
$C_{24}H_{16}N_6O_8Cu$	52,14	53,80	10,14	11,05	2,89	2,23	11,59	10,87

În scopul stabilirii structurii combinațiilor complexe s-au efectuat spectrele UV-VIS, în pastilă de oxid de magneziu, obținându-se informații cu privire la numărul tranzițiilor posibile ce se produc. Atribuirea benzilor din spectrul electronic pentru combinațiile complexe obținute s-a făcut pe baza datelor prezentate de Ballhausen C.J. și Gray H.B. [6].

Principalele benzi de absorbție specifice liganzilor și combinațiilor complexe obținute sunt conținute în tabelul 2.

Tabelul 2

BENZILE DE ABSORBȚIE ÎN DOMENIUL UV-VIS ȘI ATRIBUIRILE TRANZIȚIILOR ELECTRONICE PENTRU LIGANZI ȘI PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE PREPARATE

Compus	ν_{max} (cm^{-1})	atribuiri
$C_{15}H_{11}N_3O$	31250 26660	$\pi \rightarrow \pi^*$
$C_{30}H_{20}N_6O_2Cu$	30303 25840 20325 18183 12195	$\pi \rightarrow \pi^*$ $^2A_1 \rightarrow {}^2B_2$ $^2B_1 \rightarrow {}^2B_2$ $^2E \rightarrow {}^2B_2$
$C_{12}H_9N_3O_4$	31000 28255	$\pi - \pi^*$
$C_{24}H_{16}N_6O_8Cu$	30960 27780 20480 17392 11935	$\pi - \pi^*$ $^2A_1 \rightarrow {}^2B_2$ $^2B_1 \rightarrow {}^2B_2$ $^2E \rightarrow {}^2B_2$

După cum se constată din datele prezentate în tabel, cele două benzi de absorbţie de la 31250 şi 26660 cm^{-1} pentru ligandul PAN şi respectiv 31000 şi 28255 cm^{-1} pentru ligandul NAR sunt specifice sistemului cromofor ce include inelele aromatice şi legătura -N=N-.

În cazul combinaţiilor complexe cu cei doi liganzi, cele două benzi se regăsesc, dar sunt deplasate spre lungimi de undă mai mari şi, în plus, apar benzi datorate tranziţiilor de tip d-d.

După cum se precizează în literatură [7], combinaţiile complexe ale Cu(II) cu o structură regulat tetraedrică sunt foarte neobişnuite, acestora fiindu-le favorabilă o simetrie moleculară distorsionată, probabil ca o consecinţă a efectului Jahn-Teller, efect care ridică degenerarea termenului stării fundamentale.

Dacă structura ar fi perfect octaedrică ar trebui să apară o singură bandă.

Dacă ar apărea un efect spin - orbita ar trebui să apară patru benzi. Deoarece apar trei benzi, acestea se datorează unei distorsiuni Jahn-Teller.

De asemenea, atribuirea tranziţiilor electronice s-a făcut ţinând cont şi de informaţiile prezentate de Hatfield W.E. [8] şi Karipidies A.G. [9] referitoare la spectrele electronice ale combinaţiilor complexe ale Cu(II) cu structură tetraedrică, tetragonală şi trigonală.

Din valorile energiei tranizitiilor electronice se poate trage concluzia că cele două combinaţii complexe ale Cu(II) cu cei doi liganzi au o simetrie ce aparţine grupului tetraedric puternic distorsionat. De altfel, şi diferenţa dintre energia termenilor spectrali pentru combinaţiile complexe respective, concordă cu datele prezentate de Ferguson J. [10].

În continuarea studiului s-au înregistrat spectrele IR pe domeniile 4000-400 cm^{-1} şi 600-200 cm^{-1}. În tabelul 3 sunt cuprinse benzile de absorbţie ale frecvenţelor vibraţiilor de întindere specifice grupărilor implicate în formarea legăturilor cu ionul metalic central.

Tabelul 3

FRECVENŢELE DE VIBRAŢIE ALE GRUPĂRILOR IMPLICATE ÎN FORMAREA LEGĂTURII M-LIGAND, PE DOMENIUL 4000-400 cm^{-1}

Compusul	Vibraţii ale nucleului aromatic	Vibraţii C-O	Vibraţii -N=N-	Vibraţii C-N
$C_{15}H_{11}N_3O$	1500	1140	1610	1250
$C_{30}H_{20}N_6O_2Cu$	1500	1130 1100	1570	1230
$C_{12}H_{9N}N_3O_4$	1510	1375	1625	1160
$C_{24}H_{16}N_6O_8Cu$	1510	1350 1320	1610	1110

Astfel, frecvenţele de vibraţie ale grupărilor -N=N-, care sunt implicate în formarea legăturilor cu ionul metalic central, se deplasează spre valori mai mici ale numerelor de undă. Această comportare confirmă presupunerea că unul din atomii de azot din gruparea -N=N- participă la formarea legăturii metal - azot, M-N.

Acelaşi comportament se constată şi în cazul frecvenţelor de vibraţie $\nu_{C\text{-}OH}$. În plus, în spectrele IR ale celor două combinaţii complexe apare câte o bandă de absorbţie specifică unor frecvenţe ale vibraţiilor de întindere $\nu_{C\text{-}O}$, bandă care în spectrele liganzilor lipseşte. Aceste frecvenţe ale vibraţiilor de întindere de la 1100 cm^{-1}, şi respectiv 1320 cm^{-1}, pentru ambele combinaţii complexe, după cum specifică Charles R,C. şi colaboratorii [11], se pot atribui grupării C-OH după formarea legăturii covalente între atomul de oxigen şi ionul metalic respectiv, frecvenţe ale căror valori sunt în funcţie de natura ionului metalic.

Spectrele IR din domeniile 600-200 cm^{-1} sunt prezentate în figura 1.

Pe acest domeniu liganzii nu prezintă frecvenţe de vibraţie, dar în spectrele celor două combinaţii complexe apar benzi noi caracteristice frecvenţelor de vibraţie $\nu_{Cu\text{-}O}$ şi $\nu_{Cu\text{-}N}$ ceea ce este de acord cu informaţiile prezentate de Driessen W.L. şi colaboratorii [2]. Astfel, frecvenţele de vibraţie $\nu_{Cu\text{-}O}$ pentru combinaţiile complexe $Cu(PAN)_2$ şi $Cu(NAR)_2$ apar la 502 cm^{-1} şi respectiv 485 cm^{-1}, iar frecvenţele de vibraţii $\nu_{Cu\text{-}N}$ apar la 365 cm^{-1} şi respectiv 370 cm^{-1}, ceea ce confirmă formarea legăturilor Cu-O şi respectiv Cu-N.

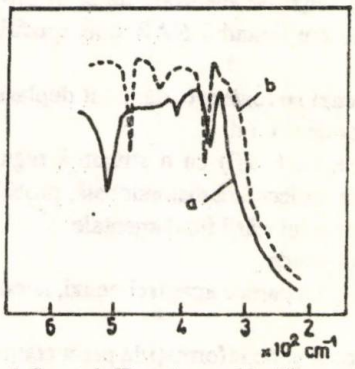


Fig. 1. Spectrele IR pentru combinaţiile complexe: a. $Cu(PAN)_2$; b. $Cu(NAR)_2$

Ţinând seama de teorema Kramerss ca stadiu final al altor perturbaţii (simetrii inferioare, efect Jahn-Teller, cuplaj spin-orbită) precum şi de scindarea hiperfină, pentru S=1/2 şi I=3/2, se prevede existenţa a opt nivele, între care sunt posibile patru tranziţii care se observă în majoritatea cazurilor ionilor d^9 [14]. După cum se constată din forma graficelor nu se observă apariţia structurii hiperfine. Din datele prezentate - analiză elementară, spectrele UV-VIS, spectrele IR pe două domenii (4000-400 cm^{-1}, 600-200 cm^{-1}) şi spectrele RES - se poate aprecia că geometria combinaţiilor complexe ale Cu(II) cu liganzii piridil-azo-naftol şi *p*-nitrobenzen-azo-rezorcinol aparţine grupului de simetrie tetraedric distorsionat.

În acord cu informaţiile prezentate de Ronald E. Dotson [13], benzile care apar la frecvenţele de 365 cm^{-1} şi respectiv 370 cm^{-1} sunt specifice frecvenţelor vibraţiilor de deformare δ_{Cu-N}, iar frecvenţele vibraţiilor de întindere ν_{Cu-N} se află în imediata vecinătate a frecvenţelor vibraţiilor de întindere ν_{Cu-O} (404 cm^{-1} şi respectiv 430 cm^{-1}) şi au o intensitate mult mai mică.

Pentru a se obţine informaţii suplimentare cu privire la stereochimia combinaţiilor complexe s-au efectuat spectrele RES ale acestora folosind ca etalon un compus ce conţine ionul de Mn^{2+}. Spectrele RES pentru combinaţiile preparate sunt prezentate în figura 2.

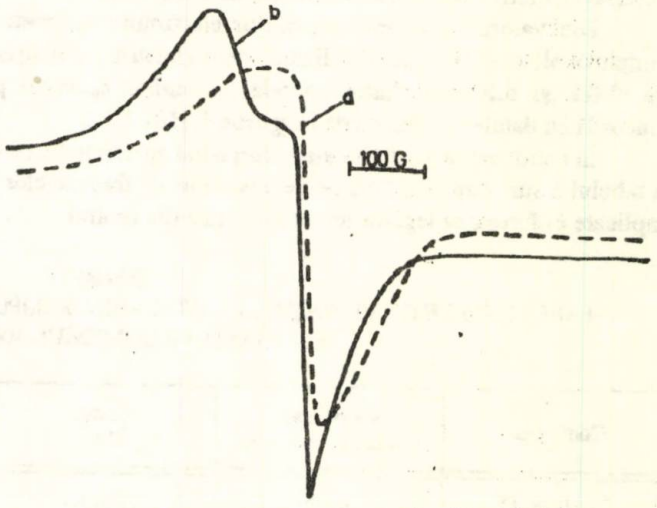


Fig. 2. Spectrele RES pentru combinaţiile complexe: a. $Cu(PAN)_2$; b. $Cu(NAR)_2$

Concluzii

Având în vedere rezultatele prezentate se pot trage următoarele concluzii:

1. S-au efectuat pentru prima dată spectrele RES, la temperatura camerei, ale combinaţiilor complexe menţionate;

2. S-a apreciat că aceste combinaţii complexe au o stabilitate mai mare atunci când au un aranjament în care ionul metalic este introdus într-un ciclu de şase atomi;

3. S-au făcut aprecieri asupra geometriei combinaţiilor complexe, precizându-se din datele obţinute că aranjamentul liganzilor în jurul ionului metalic central aparţine grupului de simetrie tetraedric distorsionat.

Bibliografie

1. BRUCE, K.R., Inorganic Compounds with Unusual Properties, Washinghton D.C., 1976
2. DUCKWORTH, U.F., GRADDON, D.P., STEPENSON, N.C. şi WATTON, E.C., Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 1967, p. 557
3. MONTGOMERY, H. şi LINGAFELTER, C.E., J. Phys. Chem., **64**, 1966, p. 831
4. SPENCER, K., TERENCE, P.K., XIAOHNA, Z., RONALD, F. şi POTENZA, J.A., J. Am. Chem. Soc., **112**, 1990, p. 2452
5. O'YOUNG, C.L., DEWAN, J.C., LILIENTHAL, H.R. şi LIPPARD, S.J., J. Am. Chem.Soc., **100**, 1978, p. 7291
6. BALLHAUSEN, C.J. şi GRAY, H.B., Molecular orbital Theory, New York, 1965
7. LEVER ABP - Electronic Spectroscopy-Elsevier Publishing Company, 1968
8. HATFIELD, W.E. şi PIPER T.S., Inorg. Chem., **3**, 1964, p. 841
9. KARIPIDIES, A.G. şi PIPER, T.S., Inorg. Chem., **1**, 1962, p. 970
10. FERGUSON, J., J. Chem. Phys., **40**, 1964, p. 3406

11. CHARLES, R.C., Spectrochim. Acta, 1956, p. 8
12. EVERSTEIN, P.L.A., ZUUR, A.P. şi DRIESSEN, W.L., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 1976, p. 277
13. DOTSON, R.E., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 1970, p. 497
14. GRIFFITH, J.S., The theory of Transition-Metals ions, Cambridge, 1962

Intrat în redacţie: 3 V 1994

Cronică

AL IV-LEA SIMPOZION NAŢIONAL DE CATALIZĂ 22 - 22 SEPTEMBRIE 1995, PLOIEŞTI

În perioada 21-22 septembrie 1995 s-au desfăşurat la Ploieşti lucrările celui de al IV-lea Simpozion Naţional de Cataliză organizat de Societatea de Cataliză din România.

Simpozionul s-a bucurat de sprijinul financiar al reprezentanţei la Bucureşti a companiei franceze Rhone-Poulenc şi al societăţilor comerciale: Rafirom, Petrobrazi, Petromidia, Petrotel, Viromet, Astra, Dărmăneşti, Zecasin, Petromont, General Mecanic, Termistul şi Petrotrans.

Pentru prima dată simpozionul de cataliză a fost onorat de prezenţa unor specialişti din Ungaria, Polonia, Bulgaria şi Siria.

S-au prezentat 101 comunicări ştiinţifice a 113 autori şi trei conferinţe plenare.

Sedinţele de comunicări s-au desfăşurat în cadrul a cinci secţiuni şi anume:

Secţiunea A: Zeoliţi. Preparare. Caracterizare şi procese catalitice de zeoliţi.

Secţiunea B: Catalizatori metalici, oxidici şi săruri metalice.

Secţiunea C: Absorbţie, cinetică şi caracterizarea catalizatorilor.

Secţiunea D: Biocataliza.

Secţiunea E: Ecocataliza.

Conferinţele plenare au avut ca subiect: M. Hegedus, S. Göbölös, E. Talas, I. Kolosova şi J. Margitfalvy " Activity and Reactivation of Different Pt-Sn/Al_2O_3 Catalysts in Reforming Type Hydrocarbon Reactions"; O.I. Pârvulescu si F. Constantinescu "Limite şi aplicaţii ale ecuaţiilor de stare pentru caracterizarea structurilor poroase " şi Ş. Blejoiu "Noutăţi în catalizatorii pentru industria amoniacului".

Simpozionul, care continuă o veche tradiţie, şi-a propus analiza unui bilanţ al rezultatelor cercetărilor experimentale şi teoretice din domeniul catalizatorilor, din ultimii doi ani.

Tot cu ocazia simpozionului s-a organizat o masă rotundă cu tema " Prezent şi perspective în petrochimia românească ", moderatori: E. Angelescu, G. Ioniţă şi G. Musca, la care au participat un mare număr de specialişti din sector, printre care dl. L. Moţiu, directorul general al Direcţiei Generale Strategia Industriei Chimice şi Petrochimice din Ministerul Industriilor. Din dezbaterile care au avut loc s-a desprins ideea că industria petrochimică reprezintă un sector strategic, care trebuie revigorat şi susţinut printr-un program de cercetare, care să vizeze şi catalizatorii necesari pentru prelucrarea petrolului şi petrochimiei.

În timpul lucrărilor simpozionului s-au anunţat membrii de onoare ai Societăţii de Cataliză din România, personalităţi de seamă ale ştiinţei din domeniul catalizei atât din ţară, cât şi din străinătate. Aceştia sunt: dr. chim. Ala Nicolescu, dr. ing. Dumitru Goidea şi prof. dr. ing. Vasile Ababi, Louis Hegedus - vicepreşedinte Grace (S.U.A.), prof. Bernard Delmon, Universitatea Catolică din Louvain-la-Neuve (Belgia), prof. Michel Che - fost preşedinte EFCATS, Universitatea Pierre et Marie Curie din Paris (Franţa), prof. Erik Derouane - Universitatea Notre Dame de la Paix, Namur (Belgia) şi prof. Tomouky Inui, Universitatea din Kioto (Japonia).

Profitând de prezenţa majorităţii membrilor Societăţii de Cataliză din România s-a ţinut adunarea generală care a ales în biroul consiliului pe domnii E. Angelescu, preşedinte şi G. Pop şi M. Vass, vicepreşedinţi.

C.-A. COCIAŞU

CORNEL BECHERESCU
CONSTANTIN RĂDUŢ
GABRIELA VASILESCU
LAURENŢIU FILIPESCU

Efectul antiaglomerant al aminelor terţiare asupra azotatului de amoniu şi nitrocalcarului

C.Z.: 631.842

The anticaking effect of a mixture containing 30% tertiary aliphatic amines, $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2$, n=12.....18, 11% fatty alcohols, C_{12}-C_{18} and 59% mineral oil has been studied.

Industrial experiments have shown that the anticaking mixture provides a 70% relative anticaking protection for ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate, only if the coating degrees of the prills range between 17 and 20% and water content of the prills is less than 0.4% and respectively 0.5%.

Mecanismele, căile de prevenire şi reducere a aglomerării azotatului de amoniu, precum şi a îngrăşămintelor cu conţinut de azotat de amoniu sunt, în cea mai mare parte, cunoscute şi prezentate în detaliu în lucrări de sinteză [1,2].

Vincent [3] aprecia, încă din 1971, că prin asocierea substanţelor tensioactive anionice sau cationice, administrate la suprafaţa granulelor, cu agenţii de pudrare, problema combaterii aglomerării azotatului de amoniu era rezolvată. Compoziţia şi modul de utilizare a compuşilor hidrofobizanţi cât şi metodele de apreciere a aglomerabilităţii îngrăşămintelor condiţionate sunt prezentate în numeroase lucrări [4-7]. Din punct de vedere practic, cea mai mare pondere în producţia de antiaglomeranţi o au aminele alifatice primare din clasa C_{18}-C_{24}, datorită rezultatelor superioare obţinute după o îndelungată perioadă de utilizare. Din această categorie fac parte produsele comercializate sub denumirea de Flotigam şi Fluidiram, folosite pe scară mare în întreaga industrie de îngrăşăminte chimice. Pe baza spectrelor IR s-a stabilit că fixarea aminelor alifatice primare pe suprafaţa granulelor de azotat de amoniu are loc prin chemosorbţie [8], iar interacţiunea acestora cu azotatul de amoniu duce la formarea azotaţilor de alchilamoniu, după ecuaţia:

$$R\text{-}NH_2 + NH_4NO_3 \longrightarrow R\text{-}NH_3NO_3 + NH_3 \qquad (1)$$

Acţiunea aminelor secundare şi terţiare ca antiaglomeranţi este mai puţin cunoscută. Aceste amine se folosesc mai rar şi în general sub forma amestecurilor cu aminele primare [9]. În această lucrare sunt prezentate rezultatele testării unui antiaglomerant format dintr-un amestec de amine terţiare şi alcooli graşi superiori solubilizat în ulei mineral.

Antiaglomerantul este fabricat sub denumirea comercială de ATM-30 (amine terţiare în ulei mineral M-30). Amestecul de amine terţiare de tipul C_nH_{2n+1} $N(CH_3)_2$, unde n=12....18, conţine (în procente gravimetrice): 35% omologi C_{12}-C_{14} şi 65% omologi C_{16}-C_{18} (determinare gaz cromatografică) şi are masa moleculară medie 255-265 g/mol. Uleiul mineral M 30 corespunde caracteristicilor din STAS 751-70. Principalele caracteristici ale antiaglomerantului ATM 30 sunt date în tabelul 1. Variaţia viscozităţii antiaglomerantului în funcţie de temperatură este data în tabelul 2.

Dr. chim. CORNEL BECHERESCU,Universitatea Craiova, ing. CONSTANTIN RĂDUŢ, Dolj Chim Craiova, ing. GABRIELA VASILESCU, Centrul de Cercetări Chimice Craiova, prof. dr. ing. LAURENŢIU FILIPESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

CARACTERISTICILE ANTIAGLOMERANTULUI ATM 30

Aspect	Lichid omogen
Culoare	brun roşcat
Conţinut de amină	30±2%
Conţinut de azot aminic	1,55-1,75%
Conţinut de apă	0,15%
Punct de inflamabilitate	135±5°C
Punct de congelare	-5°C

Tabelul 2

VARIAŢIA VISCOZITĂŢII ANTIAGLOMERANTULUI ATM 30 ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ

t,°C	25	40	60	80
v, cp	34	20	10	7

Partea experimentală

Experimentările cu antiaglomerantul aminic ATM-30 s-au făcut la scară industrială în instalaţiile de fabricare a azotatului de amoniu şi nitrocalcarului.

Instalaţia de condiţionare a fost formată dintr-un rezervor metalic pentru antiaglomeranţi (prevăzut cu serpentină interioară de încălzire racordată la traseul de abur de 13 atm), pompa dozatoare, traseu pentru transportul antiaglomerantului de la refularea pompei dozatoare până la diuzele de pulverizare (încălzit ţeavă în ţeavă cu abur de 13 atm) şi una sau două diuze de pulverizare. Pulverizarea antiaglomerantului, cu temperatura de 62-65°C, s-a făcut la ieşirea din răcitorul cu strat fluidizat pe banda transportoare, în cazul azotatului de amoniu şi la intrarea în tamburul de pudrare, pe perdeaua de granule deversată de banda transportoare, în cazul nitrocalcarului.

După condiţionare, îngrăşămintele s-au pudrat în tambur cu diatomită. Doza de antiaglomerant, între 1,4 şi 2,1 l/t îngrăşământ, s-a administrat prin utilizarea uneia sau a două diuze de pulverizare. Pentru mărirea gradului de acoperire a granulelor cu antiaglomerant au fost montate mai multe şicane pe banda transportoare. Debitul de antiaglomerant s-a stabilit în funcţie de capacitatea de granulare a instalaţiei. Verificarea debitului s-a făcut din două în două ore prin măsurarea volumului de antiaglomerant debitat de diuze. Prin determinarea chimică a aminei distribuite pe suprafaţa granulelor s-a regăsit numai 80-85% din cantitatea de antiaglomerant folosită, diferenţele explicându-se prin pierderea unei părţi din antiaglomerant sub formă de aerosoli în zona de lucru sau insuficienta precizie a metodei analitice. În experimente paralele, îngrăşămintele au fost tratate, în aceleaşi condiţii, cu antiaglomerantul Flotigam 1870 în vederea comparării eficacităţii acestuia cu cea a antiaglomerantului ATM-30.

Determinarea capacităţii de aglomerare s-a făcut prin două metode. Aglomerabilitatea şi protecţia prin testul de scurtă durată, după metodologia firmei Hoechst [1] şi preluată din lucrarea lui Rusow [10]. Condiţiile de realizarea a testului au fost: forţe de comprimare 19,5 kgf, temperatura 45±5°C, timpul de aglomerare 5 h. S-a măsurat experimental forţa de forfecare a brichetelor aglomerate, F.

Aglomerabilitatea A şi protecţia aglomerării P se calculează după expresiile:

$$A = F\,100/F_m \quad (2)$$

$$(F_m\text{-}F)\,100/F_m = 100 \quad (3)$$

în care F şi F_m reprezintă forţele de rupere ale cilindrilor cu proba condiţionată şi respectiv cu proba martor. Eficacitatea unui antiaglomerant poate fi apreciată după valorile lui P: sub 50 foarte slabă, 50-70 slabă, 70-90 bună şi peste 90 foarte bună.

Aglomerabilitatea, după testul de lungă durată, s-a efectuat în condiţii mai severe în raport cu metodologia oficială, consemnată în STAS 7041-70 şi STAS 4094-76, referitoare la azotat de amoniu şi nitrocalcar. Din sacii de polietilenă sudaţi, cu masa de 50 kg conţinând granule de îngrăşăminte netratate cu antiaglomerant dar pudrate-proba martor şi tratate cu antiaglomerant şi pudrate - proba condiţionată, s-au făcut stive de 20 de saci. După 7-10 luni s-a luat un sac de la baza stivei şi a fost lăsat să cadă liber de două ori, pe lăţime, de la înălţimea de 1,5 m pe o podea de beton, apoi s-a desfăcut şi conţinutul s-a cernut uşor pe o sită cu ochiurile de 13 mm. Gradul de aglomerare se exprimă prin procentul masic de bulgări care rămân pe sită. Rezistenţa mecanică a aglomeratelor este apreciată prin sfărâmarea acestora în mână, notându-se cu calificativele: *S, M, R*, rezistenţa slabă, medie şi ridicată a acestora.

Aglomeratele cu rezistenţa slabă sunt uşor distruse de maşinile de împrăştiat îngrăşăminte, iar cele cu rezistenţă medie necesită o sfărâmare prealabilă înainte de a fi aplicate pe sol. Rezultatele determinărilor se pot nota cu calificative simple, uşor de interpretat. De exemplu notaţia: *M*-5-*S* desemnează un îngrăşământ mediu aglomerat, care conţine 5% aglomerate cu diametrul mai mare de 6 mm, a căror rezistenţă mecanică este slabă. Conform standardelor, un antiaglomerant poate fi considerat că are o eficacitate acceptabilă dacă se obţin sub 15% aglomerate cu diametrul de 13 mm şi bun dacă se obţin sub 5% aglomerate de 13 mm.

Îngrăşămintele recoltate după 7-10 luni de depozitare au fost supuse şi unui test de aglomerare de scurtă durată pentru o eventuală corelare a celor două modalităţi de exprimare a aglomerabilităţii.

Rezistenţa la compresiune a granulelor s-a determinat cu aparatul Erweka-TBT cu scală gradată în intervalul 0-15 kgf/granulă, iar rezistenţa la impact prin metoda Shatter, conform c.s. 15/1982-C.I.I.Ch Craiova. Descrierea detaliată a acestor metode se găseşte în lucrarea [1]. Alte proprietăţi ale îngrăşămintelor condiţionate au fost determinate după cum urmează: granulometria conform STAS 4890-80, umiditatea conform STAS 7041-70, aciditatea şi conţinutul în sulfat conform STAS 1072-71. Concentraţia antiaglomerantului reţinut pe suprafaţa granulelor s-a determinat prin extracţia aminelor cu eter etilic şi titrarea potenţiometrică a acestora în extract cu soluţie de HCl 0,1N. Concentraţia pudrantului s-a determinat gravimetric, după separarea din supensia rezultată din dizolvarea a 50 g îngrăşământ într-un litru de apă distilată la 30-40°C.

Determinarea gradului de acoperire cu antiaglomerant s-a bazat pe faptul că granulele cu conţinut de amine se colorează în albastru când sunt expuse unui fascicul de radiaţii ultraviolete, datorită fenomenului de luminescenţă. Metoda este foarte sensibilă, putându-se observa cu uşurinţă şi ce fracţiune din suprafaţa unei granule este acoperită cu antiaglomerant.

Au fost numărate granulele colorate dintr-un set de 200-300 de granule condiţionate şi s-a făcut media a 5 determinări. Ca sursă de radiaţii ultraviolete s-a folosit lampa model UVL-21, alimentată la o sursă de curent alternativ de 215-250 V şi 50-60 Hz, care emite radiaţii cu lungimea de undă de 360 mm. Pentru determinarea conţinutului de aerosoli de antiaglomerant din zona de pulverizare, cu ajutorul unui electroaspirator dotat cu rotametre pentru măsurarea debitului, s-au aspirat câte 100 l aer, la un debit de 10 l/min, trecându-se prin rondele de hârtie de filtru, fixate în inelele port-filtru ale aparatului. Aspiraţia aerului s-a făcut în mai multe puncte la o distanţă de 2 m faţă de diuza de pulverizare. Determinarea conţinutului de antiaglomerant, măsurat în mg/m^3 aer, s-a realizat prin extracţia acestuia din rondelele de hârtie de filtru cu eter etilic, folosind un aparat Soxhlet.

Rezultate şi discuţii

Preotecţia împotriva aglomerării P, asigurată prin tratarea îngrăşămintelor cu un anumit antiaglomerant, reprezintă principalul indicator al eficacităţii antiaglomerantului respectiv. Protecţia este o mărime relativă şi are, într-adevăr, o semnificaţie numai atunci când este calculată pe baza rezultatelor experimentale, luând în consideraţie un martor cu aceleaşi proprietăţi cu materialul supus tratamentului antiaglomerant. În caz contrar, protecţia variază în raport cu indicii calitativi ai martorului: umiditate, granulaţie, rezistenţă mecanică, concentraţia pudrantului, porozitate etc. Întrucât probele se recoltează din acelaşi lot la granulaţia 1-3 mm (peste 90%, valori curente în producţia industrială) cel mai important indice calitativ, care trebuie asigurat exclusiv, este umiditatea.

În tabelul 3 sunt trecute caracteristicile azotatului de amoniu condiţionat cu diferite doze de ATM-30 şi valorile protecţiei calculate pe baza determinărilor experimentale în raport cu doi martori, având umidităţi diferite. Tabelul 3 ilustrează nu numai relativitatea noţiunii de protecţie, ci în acelaşi timp evidenţiează rolul apei în procesul de aglomerare şi importanţa acestui parametru în asigurarea unei protecţii acoperitoare a îngrăşământului.

Tabelul 3

PROTECȚIA ÎMPOTRIVA AGLOMERĂRII AZOTATULUI DE AMONIU ÎN PREZENȚA ANTIAGLOMERANTULUI ATM-30

Număr probă	H_2O, %	Doza ATM-30, l/t	Diatomita, %	Grad de acoperire, %	Forțe de rupere, kgf	Protecția în raport cu M1	% în raport cu M2
M1	0,25	-	2,45	-	3,06	0	0
M2	0,35	-	2,53	-	23,35	0	0
1	0,36	2,06	2,12	22,5	5,67	56,68	75,72
2	0,37	2,00	2,19	20,0	6,64	49,15	71,56
3	0,35	1,82	2,65	12,0	11,27	13,70	51,73
4	0,36	1,75	1,43	12,5	13,60	-3,94	41,75
5	0,37	1,40	2,25	10,0	14,47	-9,74	38,02

Tabelul 4

PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI CHIMICE ALE PROBELOR DE AZOTAT DE AMONIU DIN TABELUL 1

Caracteristici	Diametrul granulelor, mm	Probe						
		M1	M2	1	2	3	4	5
Granulație, %	3,5-4,0	1,2	1,0	2,4	2,0	2,8	0,6	1,4
	2,5-3,15	8,2	8,4	8,6	17,0	18,0	6,4	9,8
	2,0-2,5	37,6	37,6	40,6	43,6	44,0	39,6	40,0
	1,6-2,0	16,6	16,4	15,4	16,2	16,2	18,2	18,2
	1,0-1,6	33,0	32,2	30,8	18,2	16,4	32,0	28,2
	sub 1,0	3,4	4,4	2,2	3,0	2,6	3,2	2,4
	1,0-2,5	87,2	86,2	86,8	78,0	76,6	89,8	86,4
	1,0-4,0	96,6	95,6	97,8	97,0	97,4	96,8	97,6
Rezistența statică, kgf/ granulă	peste 3,15	0,437	0,425	0,437	0,415	0,385	0,450	0,432
	2,5-3,15	0,412	0,345	0,225	0,350	0,312	0,370	0,420
	2,0-2,5	0,230	0,190	0,190	0,262	0,205	0,195	0,235
	1,6-2,0	0,221	0,175	0,185	0,182	0,185	0,230	0,180
Rezistență dinamică, %	2,5-3,15	97,8	97,3	91,6	96,5	96,5	92,5	97,5
	2,0-2,5	98,2	98,0	97,3	97,8	96,2	94,7	95,6
	1,6-2,0	96,0	98,1	98,0	96,5	94,0	91,3	96,0
	1-3,15	92,1	96,2	92,5	96,5	93,5	92,0	93,2
Aciditate, % HNO_3	-	0,015	0,0190	0,0104	neutru	0,0230	0,0067	0,0110

Valorile negative ale protecției semnifică faptul că antiaglomerantul nu poate asigura protecția împotriva aglomerării, cu alte cuvinte, de la o anumită concentrație a apei aglomerabilitatea produsului condiționat este mai mare decât a martorului necondiționat. În tabelul 4 sunt trecute câteva proprietăți chimice și fizico-mecanice ale probelor din tabelul 3. Acest tabel arată că martorii și probele testate au avut caracteristici apropiate și că variația protecției se datorează exclusiv variațiilor de umiditate ale probelor.

În tabelul 5 sunt trecute rezultatele celor două seturi experimentale efectuate în vederea măsurării protecției azotatului de amoniu și nitrocalcarului în prezența a doi antiaglomeranți diferiți: ATM-30 și Flotigam 1870. O comparație riguroasă a celor două produse ar fi implicat menținerea tuturor parametrilor de lucru la valori constante, pe întreaga durată a experimentărilor. Din motive obiective, această condiție a fost, în practica industrială, îndeplinită doar parțial.

Testul de aglomerabilitate de lungă durată este cea mai relevantă metodă de determinare a aglomerabilității, întrucât exprimă tendință de aglomerare a îngrășămintelor menținute în condiții reale de depozitare.

Tabelul 5

PROTECȚIA ÎMPOTRIVA AGLOMERĂRII AZOTATULUI DE AMONIU ȘI NITROCALCARULUI ASIGURATĂ DE ANTIAGLOMERANȚII ATM-30 ȘI FLOTIGAM 1870

Nr. probă	Tipul anti-aglomerantului	Doză antiaglomerant l/t	Apă, %	SO_4^{2-}, %	Aciditate, %	Grad de acoperire, %	Pudrant, %	Rezistență statică kgf/granulă		Protecție %
								1,6-2,0 (mm)	2,0-2,5 (mm)	
AZOTAT DE AMONIU										
1	martor	-	0,30	0,51	0,02	-	2,40	0,220	0,235	0
2	ATM-30	1,75	0,35	-	0	20,0	2,43	0,215	0,238	76,45
3	ATM-30	1,85	0,43	0,67	0,02	16,0	2,20	0,190	0,225	67,53
4	ATM-30	2,00	0,43	-	0,05	17,5	2,51	0,185	0,225	67,20
5	ATM-30	2,05	0,28	-	0	15,8	2,33	0,263	0,325	90,05
6	ATM-30	2,08	0,41	0,70	0,02	18,5	2,36	0,205	0,230	73,21
7	Flotigam	1,00	0,37	0,52	0,01	14,0	1,85	0,225	0,240	61,52
8	Flotigam	1,30	0,36	0,49	0,03	17,1	2,12	0,240	0,305	83,50
NITROCALCAR										
9	martor	-	0,36	-	-	-	2,81	1,125	2,355	0
10	ATM-30	1,40	0,39	-	-	13,5	2,84	1,010	2,877	70,21
11	ATM-30	1,76	0,32	-	-	16,4	2,58	2,677	3,347	75,30
12	ATM-30	1,80	0,38	-	-	17,1	3,18	1,590	1,950	80,31
13	ATM-30	1,92	0,41	-	-	18,2	2,92	0,702	1,965	72,47
14	Flotigam	1,05	0,37	-	-	14,3	2,55	1,840	2,275	82,35
15	Flotigam	1,25	0,39	-	-	17,0	2,62	1,905	2,380	93,75

Tabelul 6

REZULTATELE TESTULUI DE AGLOMERABILITATE DE LUNGĂ DURATĂ PENTRU NH_4NO_3 ŞI NITROCALCAR CONDIŢIONATE CU ANTIAGLOMERANŢII ATM-30 ŞI FLOTIGAM 1870

Nr. crt.	Îngrăşământ şi antiaglomerant	Timp de depozitare, luni	H_2O, %	Diatomita, %	Rest sita 6*6 mm, %	Diametru bulgăre, mm friabilitate	Calificativ	Test de scurtă durată	
								forţă rupere	protecţie, %
1	Azotat de amoniu necondiţionat	10	0,37	2,40	11,40	25-350 ridicată	R-11,4-R	21,7	0
2	Azotat de amoniu cu 2l/t ATM-30	10	0,43	2,47	3,60	13-25 medie	S-0,36-M	7,5	65,43
3	Azotat de amoniu cu 2l/t ATM-30	7	0,38	2,94	0,14	10-30 medie	S-0,14-M	5,9	72,81
4	Azotat de amoniu cu 1,75 l/t ATM-30	7	0,34	1,05	9,00	30-200 ridicată	R-9-R	15,6	28,11
5	Azotat de amoniu cu 1,3 l/t Flotigarn	11	0,34	1,85	0	- -	Liber curgător	3,3	84,67
6	Nitrocalcar necondiţionat	8	0,52	2,90	0,21	15-90 ridicată	R-0,21-R	17,8	0
7	Nitrocalcar cu 2l/t ATM-30	8	0,51	3,13	0,18	10-30 medie	S-0,18-M	1,9	89,32
8	Nitrocalcar cu 1l/t Flotigarn	10	0,67	2,86	0,14	10-30 slabă	S-0,14-S	1,5	91,57

În tabelul 6 sunt trecute rezultatele testului de aglomerabilitate de lungă durată, după o perioadă de 7-10 luni de depozitare a îngrăşămintelor condiţionate cu ATM-30 şi Flotigam în stive de 20 de saci.

Datele din tabelele 5 şi 6 relevă, în primul rând, o corelaţie foarte complexă între aglomerabilitate şi umiditate, respectiv concentraţia pudrantului, pe de o parte, şi concentraţia antiaglomerantului, respectiv gradul de acoperire a granulelor de îngrăşăminte, pe de altă parte. În toate experimentele probele au fost recoltate din acelaşi lot cu granulaţia aproape constantă, în domeniul 1-4 mm.

Din tabelul 3 rezultă că dozele ATM-30 mai mici de 1,8 l/t, la umidităţi ale azotatului de amoniu de 0,36% sau mai mari, nu asigură nici măcar protecţia datorată pudrantului la umiditatea de 0,25%. Pentru o umiditate iniţială de 0,35%, dozele menţionate asigură numai o protecţie de ~ 50%. Prin mărirea dozei de antiaglomerant de la 1,8 la 2,1 l/t protecţia creşte de la 50% la 75%. În cea mai mare parte aceasta se datorează faptului că gradul de acoperire a granulelor cu antiaglomerant creşte de la 12% la 22% (probele 1 şi 3 tabelul 3). Din analiza probelor 3 şi 4 (tabelul 3) se constată că la aceeaşi umiditate, doză de antiaglomerant şi grad de acoperire a granulelor, scăderea concentraţiei pudrantului de la 2,6% la 1,4% determină o scădere a protecţiei de la 51% la 41%.

Din datele din tabelul 4 se poate constata că în toate probele testate granulaţia totală în domeniul 1-4 mm este de minim 95,5%, iar în domeniul 1-2,5 mm de 77-90%. Rezistenţa statică (la comprimare) a granulelor în spectrul granulometric 2-2,5 mm - cu cea mai mare pondere în masa granulelor - este de 0,02-0,23 kgf/granulă, rezistenţă dinamică de minim 95%, iar aciditatea liberă, cu o excepţie, este conform standardului, mai mică decât 0,02%. Variaţia acestor mărimi în limite foarte restrânse permite evaluarea eficienţei antiaglomerantului ATM-30 în funcţie de doza utilizată pentru condiţionare. Din datele cuprinse în tabelele 3 şi 5 rezultă că pentru azotatul de amoniu doza optimă de antiaglomerant ATM-30 este de 2 l/t, dacă concentraţia pudrantului este de minim 2,25%, iar gradul de acoperire a granulelor este de minim 20%. În aceste condiţii, variaţia protecţiei, în funcţie de umiditate, este dată în tabelul 7.

Tabelul 7

VARIAȚIA PROTECȚIEI ÎN FUNCȚIE DE UMIDITATEA AZOTATULUI DE AMONIU

Umiditatea, %	Protecția,%
sub 0,3	peste 90
0,3-0,4	70-90
peste 0,4	sub 70

Din datele tabelului 5, se observă că pentru nitrocalcar, doza optimă de ATM-30 este de 1,8-1,9 l/t, dacă umiditatea inițială a îngrășământului este de 0,3-0,4%, concentrația pudrantului este de minim 2,6%, iar gradul de acoperire a granulelor cu antiaglomerant de minim 17-18%. În aceste condiții, protecția este de 70-80%. Din tabelele 3 și 5 se constată, de asemenea, că antiaglomerantul Flotigam este mai eficient decât ATM-30, producând la doze de 1-1,3 l/t aceleași efecte pe care antiaglomerantul ATM-30 le produce la 1,8-2 l/t.

Este foarte probabil ca cea mai mare parte a aminelor terțiare din compoziția antiaglomerantului ATM-30 să fie reținută pe suprafața granulelor de azotat de amoniu prin chemosorbție, după reacția:

$$R\text{-}N(CH_3)_2 + NH_4NO_3 \longrightarrow R\text{-}^{+}NH(CH_3)_2NO_3 + NH_3 \quad (4)$$

Pentru nitrocalcar, pe lângă această reacție, va avea loc, probabil, și reacția aminelor terțiare cu azotatul de calciu (format în mici cantități pe seama carbonatului de calciu) în prezența urmelor de apă:

$$R\text{-}N(CH_3)_2 + Ca(NO_3)_2 + 2H_2O = 2R\text{-}^{+}NH(CH_3)_2NO_3 + Ca(OH)_2 \quad (5)$$

Datele testului de lungă durată confirmă și clarifică rezultatele obținute la determinarea aglomerabilității prin testul de scurtă durată. Astfel, doza eficientă și recomandabilă a antiaglomerantului ATM-30 pentru condiționarea azotatului de amoniu și nitrocalcarului este de 2 l/t (probele 3 și 7 din tabelul 6), la umidități de maxim 0,4% și respectiv 0,5%.

Un inconvenient major al antiaglomerantului ATM-30 îl constituie degajarea de aerosoli, în timpul pulverizării prin diuze, cu miros caracteristic și cu acțiune iritantă asupra ochilor și a căilor respiratorii. La o distanță de 2 m diuzele de pulverizare, concentrația de aerosoli de antiaglomerant a fost de 55-84 mg/m^3 față de concentrația maximă admisă de 15 mg/m^3. Concentrația ridicată de aerosoli formați în timpul pulverizării se datorează conținutului relativ mare de alcooli grași liberi (15%) și alcooli sulfatați (5%) din amina brută, implicit din antiaglomerant. Alcoolii constituie un balast, care diminuează capacitatea de hidrofobizare a aminelor, prin aceasta putându-se explica eficacitatea mai scăzută a antiaglomerantului ATM-30 în raport cu Flotigamul. Îndepărtarea acestora din produs rezolvă, în același timp, și problema formării aerosolilor.

Concluzii

Antiaglomerantul ATM-30, reprezentând un amestec de 30% (procente gravimetrice) amine terțiare și 11% alcooli grași în ulei mineral, pulverizat la temperatura de 60-65°C pe suprafața granulelor de azotat de amoniu și nitrocalcar, în concentrație de 2l/t poate asigura o protecție împotriva aglomerării de peste 70%, dacă: umiditatea inițială a îngrășământului este mai mică de 0,4%, respectiv 0,5%; concentrația pudrantului este de minim 2,25%, respectiv 2,60%; gradul de acoperire a granulelor cu antiaglomerant este de minim 20% și respectiv 17%.

Aminele terțiare de tipul $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2$ cu n = 12....18 au același efect antiaglomerant față de azotatul de amoniu ca și aminele alifatice primare cu același număr de atomi de carbon și același mecanism de sorbție la suprafața granulelor. Intensitatea acestui efect sau capacitatea de diminuare a aglomerării îngrășămintelor cu conținut de azot nitric este puțin mai mare la aminele primare decât la cele terțiare. Modul în care această capacitate este influențată de natura și lungimea radicalilor organici legați de atomul de azot al aminelor terțiare poate reprezenta un obiect de studiu.

Prin tehnicile actuale de condiționare, numai 1/4-1/5 din numărul total al granulelor de îngrășăminte, rețin pe suprafața lor antiaglomerantul aminic. Perfecționarea procedeelor de condiționare, eventual prin pulverizare într-un tambur rotativ cu șicane, poate mări gradul de acoperire a granulelor, adică la aceeași doză de antiaglomerant, poate mări eficacitatea antiaglomeranților.

Bibliografie

1. FILIPESCU, L., Proprietăţile fizico-mecanice ale îngrăşămintelor granulate, MICh, 2, Bucureşti, 1986
2. KYRSHEV, I.P. şi GROZDEV, S., Predotvrashenie Sledivaemosti Mineralnikh Udobrenii (Nauchno-Issledovatelskii Institut Tekhnico-ekonomicheskikh Issledovanii), nr. 1, Moscova, 1979, p. 70
3. VINCENT, J., Informations chimie, nr. 103 (dec) 1971, p. 119
4. *** Caking of Fertilizers and Mineral Salts, Oxyde, Holland, Prospect, 1980
5. *** Farbwerke Hoechst A.G. Prospect V.M. 315, TH/FI, 1985
6. *** Bulletin d'Information, Pierrfitte-Auby, Franţa, 1976
7. ***Antibackmittel fur die Dungemittelindustrie Hoechst, Hou. 4286, Mai 1978
8. RASSADIN, B.V., TEHANSKAIA, I.V., KUZNETOVA, V.V. şi SOROKINA, N.P., Zhur. Prikl. Khim., 1983, p. 972
9. RACHLY LASZLO, Hung. Telfes 10.231 (Cl. C05c, C 09k), 1975
10. RUSOW, J., LANGHANS, G. şi KOHLAAS, R., Chem. Eng. Techn., 40, nr. 4, 1968, p. 191

Intrat în redacţie : 9 III 1995

Cronică

A XIII-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ DE CHIMIE A FOSFORULUI
16 - 21 Iulie 1995, Ierusalim, Israel

În perioada 16-21 iulie 1995 a avut loc la Ierusalim a XIII-a Conferinţă Internaţională de Chimie a Fosforului, organizatori: Academia de Ştiinţă a Israelului, Universitatea Ebraică din Ierusalim, Societatea de Chimie a Israelului; coordonator:
E, Brauer, profesor la Universitatea Ebraică din Ierusalim.
Comitetul Ştiinţific Internaţional al Conferinţei a reunit reprezentanţi ai unor şcoli cu tradiţie în domeniul chimiei fosforului: G. Bertrand, J.P.Majoral (Franţa), J.E.Casida, F.H.Ebetino, S.A.Evans,Jr., D.Gorenstein (S.U.A.), H. Eibl, R.Schmutzler (Germania), L.Maier (Elveţia), L.Markovsky (Ucraina), T.A.Mastryukova (Rusia), M.Mikolajczuk (Polonia), T.A.Modro (Republica Sud Africană), B.U.L.Potter (Anglia), J.H. van Boom (Olanda), M. Yoshifuji (Japonia), C Yuan (China).
Conferinţa a avut un caracter de lucru, referindu-se la direcţiile actuale de cercetare în chimia fosforului. Enumerarea câtorva secţiuni este elocventă în acest sens: "Aspecte sintetice în chimia fosforului"; "Derivaţi funcţionali fosfonaţi"; "Bifosfonaţi biologic activi"; "Chimia fosforului cu implicaţii organice şi medicinale"; "Derivaţi acizi aminofosfonici"; "Compuşi NMDA - antagonici conţinând fosfor"; "Inositol - fosfaţi"; "Nucleotide"; "Compuşi conţinând sulf"; "Agrochimicale conţinând fosfor", "Compuşi macromoleculari conţinând fosfor"; "Chimia anorganică a fosforului"; "Compuşi trivalenţi ai fosforului"; "Chimia fosfinelor"; "Chimia fosfazenelor"; "Compuşi cu fosfor în stare redusă de coordinare"; "Aplicaţii biologice ale spectroscopiei 31P RMN"; "Flam-retardanţi conţinând fosfor" şi altele.
Rezumatele lucrărilor sunt cuprinse în caietele conferinţei, urmând a fi publicate într-o viitoare ediţie a revistei " Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements".
Comuniunea de lucru din sălile de conferinţă ale hotelului " Holiday Inn Crown Plazza" unde au fost arborate drapelele celor 32 de ţări participante, a căpătat şi o altă dimensiune prin vizitarea Ierusalimului şi a altor locuri biblice din Ţara Sfântă.
Din România s-au înregistrat două participari: de la Institutul de Chimie Timişoara şi de la Institutul de Chimie "Raluca Ripan" din Cluj-Napoca.
În 1998 va avea loc "a XIV-a Conferinţă Internaţională de Chimie a Fosforului" la Cincinati, Ohio, S.U.A.

I. FENEŞAN

DOINA BEJAN
DOINA BÎLBĂ

Sorbenţi complexanţi în analiza chimică anorganică

I. Sorbenţi cu matrice minerală

C.Z.: 545.844:546

The metal sorption and separation from solutions, using complexing polymers with inorganic matrices, is of practical interest due to the high efficiency of microelements concentration, speed and simple character of the process implementation as well as to the possibility to apply various determination methods. The paper shows systematically the methods used in obtaining the complexing sorbents with mineral matrices, their physico-chemical characteristics, as well as their main applications in inorganic analysis.

În vederea măririi eficienţei separării în cromatografia ionilor anorganici, o atenţie deosebită s-a acordat utilizării sorbenţilor complexanţi, materiale ce constau dintr-un suport polimer (matrice), pe suprafaţa căruia sunt fixate diferite combinaţii chimice organice cu grupări funcţionale complexante.

Alături de suporţii de natură organică (celuloze, răşini polimere, spume plastice) se impun din ce în ce mai mult suporţii minerali sau anorganici (silicagel, kiselgur, sticla cu pori controlaţi, oxizi metalici hidrataţi).

Primul sorbent de acest fel, conţinând 8-hidroxichinolina imobilizată pe suprafaţa granulelor de sticlă poroasă a fost sintetizat în anul 1974 [1]. Dezvoltarea metodelor de obţinere a silicagelului modificat chimic a fost stimulată de utilizarea acestor materiale drept catalizatori heterogeni metalocomplecşi, ca faze staţionare în cromatografia de gaze şi lichide, pentru sorbţia substanţelor organice din apă şi aer, pentru imobilizarea enzimelor [2].

În această lucrare sunt sistematizate aspecte referitoare la sinteza, proprietăţile fizico-chimice şi aplicaţiile în analiza anorganică ale sorbenţilor complexanţi cu matrice minerală.

Metode de sinteză

Pentru imobilizarea grupărilor formatoare de complecşi se pot folosi o serie de substanţe macromoleculare minerale cu structură poroasă ca: silicagel (>99,9% SiO_2), kiselgur (aproximativ 90% SiO_2 + oxizi metalici), sticla cu pori controlaţi (alcalină borosilicatică), precum şi oxizi metalici hidrataţi (Al_2O_3, TiO_2, SnO_2, ZrO_2 etc). Silicagelul este suportul anorganic cel mai utilizat.

Pe suprafaţa parţial hidrofobizată prin silanizare a matricei anorganice, reactivii organici se pot fixa prin două metode [3, 4]:

Direct prin impregnare (adsorbţie fizică). Pentru aceasta, suportul se tratează cu soluţia reactivului complexant într-un solvent organic, care se îndepărtează prin evaporare sau filtrare. S-au depus astfel pe silicagel 1-nitrozo-2-naftol [5], 2-mercaptobenztiazol [6], tionalida [7], eteri-coroană (1-aza-18-coroană-6) [8], 1-(2-piridilazo)-2-naftol [9] etc. Metoda are o utilizare limitată.

Prin formarea unei legături chimice covalente între reactivul organic şi suport, când se obţin sorbenţii modificaţi chimic.

Dr. ing. DOINA BEJAN, dr. chim. DOINA BÎLBĂ, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

a) Metoda imobilizării ocupă un loc important în sinteza silicagelului modificat chimic, principalele avantaje fiind simplitatea şi rapiditatea reacţiei, randamentul ridicat, monofuncţionalitatea centrelor de sorbţie.

Majoritatea sorbenţilor complexanţi cu suport anorganic se obţin prin organosilanizare (interacţiunea dintre silicagel şi combinaţii silico-organice) [3, 10]. S-au preparat astfel sorbenţi cu grupări aminice [11, 12], mercapto [13] sau fosforil [14]:

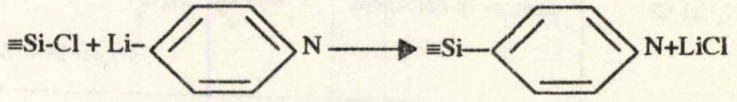
$$3 \equiv Si\text{-}OH + (C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH \longrightarrow \begin{matrix} O \diagdown \\ O - Si(CH_2)_3NH_2 \\ O \diagup \end{matrix} + 3C_2H_5OH$$

Un alt tip de modificator îl reprezintă alcoolii substituiţi [15]:

$$\equiv Si\text{-}OH + HO\text{-}CH_2\text{-benzo-15-coroană-5} \longrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}CH_2\text{-benzo-15-coroană-5} + H_2O$$

Prin tratarea prealabilă a suprafeţei suportului cu CCl_4 sau $SOCl_2$ se formează grupări ≡Si-Cl ce pot interacţiona cu amine sau combinaţii organometalice [3, 16]:

$$\equiv Si\text{-}Cl + H_2N\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_2 \longrightarrow \equiv Si\text{-}NH\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_2 + HCl$$



Prin procedeele menţionate, în condiţii de obicei anhidre, se obţine un monostrat organic, cu fragmente moleculare discret distribuite; în prezenţa apei pot avea loc reacţii ce duc la straturi "polimere" de modificator [17].

Hidrosilarea olefinelor pe suport de silicagel hidrosilanizat, prin legătură directă Si-C, deschide calea unei noi generaţii de sorbenţi modificaţi, cu stabilitate hidrolitică superioară [10, 18, 19].

$$\equiv Si\text{-}H + CH_2{=}CH\text{-}O\text{-benzo-15-coroană-5} \longrightarrow \equiv Si\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-benzo-15-coroană-5}$$

Principalele inconveniente ale metodei imobilizării reactivilor pe suprafaţa silicagelului sunt legate de natura limitată a grupelor funcţionale fixate.

b) Pentru obţinerea sorbenţilor modificaţi chimic care să posede o anumită grupă funcţională se recomandă metoda sintezei superficiale. Pentru aceasta, combinaţii relativ simple imobilizate pe suprafaţa silicagelului sunt supuse unor transformări ulterioare prin folosirea reacţiilor de substituţie, hidroliză, oxidare, diazotare etc, analoage transformărilor polimerilor organici.

Metoda sintezei superficiale permite obţinerea unei game mai largi de sorbenţi modificaţi chimic, dar de obicei reacţiile sunt incomplete, ceea ce determină existenţa unui număr scăzut de grupe funcţionale şi neomogenitatea suprafeţei (polifuncţionalitatea centrelor de sorbţie).

În tabelul 1 sunt prezentate exemple de sorbenţi complexanţi obţinuţi din silicagel prin metoda sintezei superficiale.

Se menţionează, de asemenea, obţinerea de sorbenţi complexanţi pe bază de granule de sticlă cu pori controlaţi [1, 24, 30, 31] sau kiselgur [32].

Proprietăţi fizico-chimice

În vederea optimizării proceselor de reţinere a cationilor metalici pe sorbenţi complexanţi sunt deosebit de utile informaţiile privind stabilitatea grupelor funcţionale fixate şi caracteristicile cantitative ale interacţiunii acestora cu ionii metalici.

Stabilitatea hidrolitică şi termică a sorbenţilor complexanţi cu matrice anorganică este determinată, în principal, de tipul de legătură dintre molecula de modificator şi suprafaţa suportului. Cele mai bune proprietăţi le manifestă sorbenţii cu legături ≡Si-C- şi ≡Si-O-Si-C-, care sunt stabili în domeniul de *p*H=1-10 şi la temperaturi până la 280-350°C [3, 10].

Stabilitatea hidrolitică a sorbenţilor anorganici modificaţi este dependentă, de asemenea, de gradul de silanizare a suprafeţei suportului şi creşte cu lungimea lanţului alchil covalent imobilizat [33]. Pentru studiul stabilităţii silicagelului modificat chimic s-au utilizat metodele cromatografiei gaz-solid, spectroscopiei în infraroşu şi rezonanţei magnetice nucleare [10, 34].

Natura grupelor funcţionale complexante (conţinând atomi donori N, O sau S), inserate pe suprafaţa suportului, determină proprietatea polimerului anorganic de a reacţiona cu ionii metalici formând combinaţii complexe. Azotul poate fi prezent în grupări aminice, nitro, nitrozo, azo, amidă etc, oxigenul în grupări hidroxil, carbonil, carboxil, eter, iar sulful în grupări tiol, tioeter, tiocarbamat, disulfură etc.

Tabelul 1

SILICAGEL MODIFICAT CHIMIC PRIN METODA SINTEZEI SUPERFICIALE

Nr. crt.	Produs de plecare	Reactiv de sinteză	Produs final	Bibliografie
1	≡SiOSi$(CH_2)_3Cl$	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	≡SiOSi$(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$	[20]
2	≡SiOSi$(CH_2)_3Cl$	$NH(CH_2COOH)_2$	≡SiOSi$(CH_2)_3N(CH_2COOH)_2$	[20]
3	≡SiOSi$(CH_2)_3Cl$	Imidazol	≡SiOSi$(CH_2)_3$-1-imidazolil	[21]
4	≡SiOSi$C_6H_4CH_2Cl$	dibenzo-18-coroană-6	≡SiOSiC_6H_4CH | dibenzo-18-C-6	[22]
5	≡SiOSi$(CH_2)_3NH_2$	$ClCH_2COOH$	≡SiOSi$(CH_2)_3N(CH_2COOH)_2$	[20]
6	≡SiOSi$(CH_2)_3NH_2$	$ClCOC_6H_4NO_2$	≡SiOSi$(CH_2)_3NHCOC_6H_4NO_2$	[1]
7	≡SiOSi$(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$	CS_2NaOH	≡SiOSi$(CH_2)_3N(CH_2)_2NHCS_2^-Na^+$ | $CS_2^-Na^+$	[11, 23]
8	≡SiOSi$C_6H_4NH_2$	HNO_2, oxină	≡SiOSiC_6H_4N=N-oxină	[24]
9	≡SiOSi$(CH_2)_3NHC$=O | $C_6H_4NH_2$	$NaNO_2$, oxină (fenantrolină, ditizonă)	≡SiOSi$(CH_2)_3NHC$=O | C_6H_4N=N-oxină	[25]
10	≡SiOSi$(CH_2)_3CN$	NH_2OH	≡SiOSi$(CH_2)_3C(NH)NHOH$	[26]
11	≡SiOSi$(CH_2)_3OCH$—CH_2 \ / O	Aminoeteri-coroană	≡SiOSi$(CH_2)_3OCH_2(OH)CH_2NH_2$ | benzo-15-C-5	[27]
12	≡SiOSi$(CH_2)_2COOCH_3$	NH_2OH	≡SiOSi$(CH_2)_2C(O)NHOH$	[28]
13	≡SiOSi$CH_2C_6H_4OCH_3$	$NaNO_2$, 2-aminotiazol	≡SiOSi$CH_2C_6H_4$-N=N-2-tiazolil | OCH_3	[29]

Selectivitatea sorbției speciilor anorganice pe sorbenți complexanți a fost explicată pe baza conceptului de "acizi și baze dure și moi" [35]. De exemplu, sorbenții conținând grupări cu sulf (baze moi) sunt selectivi pentru metale platinice, Ag, Hg (acizi moi). Proprietățile acido-bazice ale grupărilor complexante imobilizate au fost evaluate prin studii potențiometrice. S-a observat o scădere a valorilor constantelor de bazicitate ale unor grupări aminice fixate pe suprafața silicagelului, comparativ cu aminele

libere în soluţie (butilamina, etilendiamina) [36], scădere explicată prin interacţiunea aminogrupelor fixe cu grupările silanolice ale suprafeţei [37]. Proprietăţile protolitice ale grupărilor acide (carboxilice, iminodiacetice, -OH fenolic) nu se modifică, însă, prin imobilizare pe suport de silicagel [38] sau sticlă cu pori controlaţi [39].

Investigaţiile asupra formării complecşilor Zn, Cd, Pb şi Ag pe silicagel modificat chimic cu derivaţi de tiouree au evidenţiat faptul că proprietăţile termodinamice ale moleculelor de reactiv şi complecşilor lor cu metale nu se schimbă prin fixare pe silicagel [40].

Seriile de stabilitate ale complecşilor formaţi pe silicagel modificat şi în soluţie sunt similare [11, 19, 41], iar valorile constantelor de stabilitate ale complecşilor superficiali sunt, în general, apropiate de cele ce caracterizează complecşii analogi în soluţie [38, 42, 43] (tabelul 2).

Tabelul 2

VALORI COMPARATIVE ALE CONSTANTELOR DE STABILITATE LA INTERACŢIUNEA CATIONILOR CU SILICAGEL MODIFICAT CU ETER-18-COROANĂ-6 COMPARATIV CU REACTIVUL LIBER ÎN SOLUŢIE APOASĂ [43]

Cation	lg K	
	reactiv legat	reactiv liber
K	1,8	2,0
Sr	2,8	2,7
Ba	3,6	3,9
Ag	1,6	1,6
Tl	2,0	2,2
Pb	4,0	4,3

Tabelul 3

CARACTERISTICILE UNOR SORBENŢI COMPLEXANŢI CU MATRICE ANORGANICĂ

Nr. crt. Suport	Grupa funcţională	Suprafaţa specifică, m^2/g	Diametrul porilor, Å	Capacitatea, mmol/g	Bibliografie
1 - Silicagel	Amină primară	120	45	0,46	[47]
2 - Silicagel	Amină primară	250	15	0,95	[47]
3 - Silicagel	Acid hidroxamic	80	50	0,20	[48]
4 - Silicagel	Amidoximă	120	50	0,32	[48]
5 - Silicagel	Amidoximă	600	4-8	0,56	[48]
6 - Silicagel	Imidazol	266	60	0,70	[20]
7 - Si.licagel	Oxină	550	60	0,216	[23]
8 - Sticlă cu pori controlaţi	Oxină	41,6	515	0,058	[23]

Diferenţele observate în comportarea reactivului imobilizat şi respectiv în soluţie sunt atribuite modificării potenţialului electric al suprafeţei suportului [39, 42, 44]. Alături de grupările complexante, la sorbţia ionilor metalici pot contribui şi grupările silanolice reziduale ale sorbentului [45, 46].

Capacitatea de sorbţie, determinată de numărul grupărilor funcţionale imobilizate, este proporţională cu suprafaţa specifică a suportului şi este inferioară celei corespunzătoare polimerilor organici analogi (tabelul 3).

Capacitatea de sorbţie a ionilor metalici depinde de tăria ionică şi aciditatea mediului (fig. 1) [40].

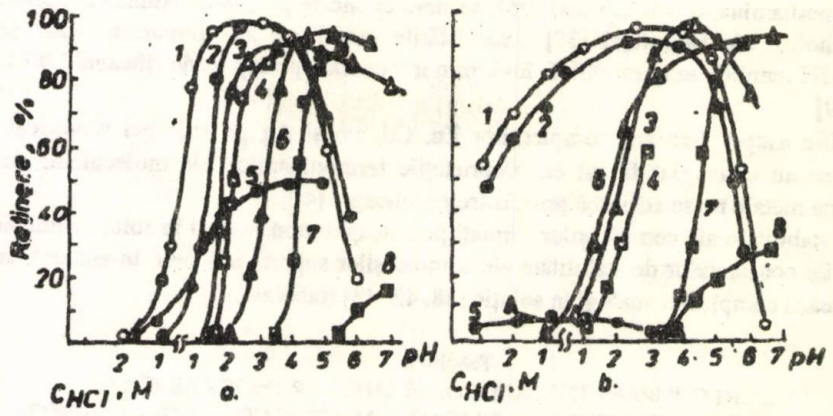


Fig. 1. Influența acidității mediului asupra reținerii W (*1*), Mo (*2*), V (*3*), Fe (*4*), Re (*5*), U (*6*), Cu (*7*) și Co (*8*) pe silicagel modificat cu amidoximă (*a*) și acid hidroxamic (*b*)
$c_M \cdot 10^{-5}$, mol/l: W-2,2; Mo-4,2; V-7,8; Re-5,4; U-1,7; Fe-2,1; Cu-6,3; Co-6,7; 0,1 g sorbent, v=10 ml

Unul din principalele avantaje ale sorbenților complexanți cu matrice anorganică, comparativ cu analogii pe bază de polimeri organici, îl constituie cinetica rapidă a proceselor de sorbție, determinată de structura macroporoasă a suportului anorganic și accesibilitatea totală a grupelor funcționale. Echilibrul de sorbție a ionilor metalici pe silicagel modificat cu grupări complexante se stabilește după câteva minute [11, 13, 19, 46]. De exemplu, timpul de stabilire a echilibrului la sorbția ionilor Sc, Zr și Th pe silicagel modificat cu grupări hidroxamice este de numai 15 min, în timp ce pentru un sorbent hidroxamic cu matrice polistiren-DVB echilibrul de sorbție se atinge după 4 h [28].

Aplicații în analiza anorganică

Sorbția selectivă a unor elemente în prezența altora, bazată pe stabilitatea diferită a complecșilor formați cu grupările funcționale ale sorbenților, a dus la utilizarea acestor materiale pentru separarea și concentrarea selectivă a ionilor anorganici dintr-o mare varietate de probe complexe, naturale și industriale. Exemple de separări ale ionilor metalici pe silicagel modificat cu grupări complexante sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4
UTILIZAREA SILICAGELULUI MODIFICAT ÎN SEPARAREA IONILOR ANORGANICI

Nr.crt.	Grupa funcțională a suportului	Ioni separați	Bibliografie
1.	Amină primară	Rh-Pd-Fe (1:50:4.10^4)	[49]
2.	Dietilentriamină	Au-Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Fe (1:10^3)	[50]
3.	Piridina	Hg-Co, Cd	[51]
4.	Acid hidroxamic	Zr-Sc; Zr-Fe; Zr-Th (1:10^4)	[28]
5.	Amidoximă	V, Mo, W-Cu, Ni, Co, Fe (1:10^3)	[21, 48]
6	Acid iminodiacetic	Mn-Cd-Zn-U-Pb; Mg-Fe-Co-Cd-Zn	[54]
7	Diaza-18-coroană-6,3	Ag-Mg, Ca, K, Na (1:10^2)	[52]

Dezvoltarea intensivă a cromatografiei de lichide de înaltă performanță a permis separarea eficientă a ionilor metalici din soluție pe coloane cu silicagel modificat (fig. 2). Pentru detecția ionilor eluați se folosesc diferite metode: absorbția în UV [12, 53] sau vizibil [41, 54, 55], conductometria [27, 56], refractometria [57], spectrometria de absorbție atomică [58].

Tabelul 5

CONCENTRAREA ELEMENTELOR PE SORBENȚI ANORGANICI COMPLEXANȚI

Nr. crt.	Grupa funcțională	Elemente	Proba	Observații	Bibliografie
1	1,2-diamină	Zn, Cu, Ni, Co	soluții apoase	$K_c = 10^3$-10^4	[59]
2	Etilendiamină	Mo, W	soluții NaCl	$K_c = 10^4$-10^5, R=90%	[60]
3	Amină primară	Au, Pt, Pd	soluții apoase		[61]
4	Ditiocarbamat	Cu, Ni, Co	ape naturale	c = 1 ng/ml, R= 100%	[11, 59]
5	Acid etilendiamino-tetracetic	Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Cd, Ca, Mg	apa de mare	R=90-100% (pH=5)	[62]
6	Acid hidroxamic	Sc, Th	soluții apoase	K_c=10^2 (pH≅3)	[28]
7	8-hidroxichinolina	Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Co	ape naturale	c = ng/ml, $K_c = 5.10^2$ R= 75-96%	[63]
8	3-(1-imidazolil)propil	Cu, Fe, Ni	soluții etanolice	c = µg/l, R = 70-100%	[20]
9	Mercapto	Cd, Cu, Pb, Zn	apa de mare	Eluție cu HNO_3 3M	[64]
10	2,5-dimercapto-1,3,4-tia-diazol	Hg	ape naturale zăpadă	R = 100% (pH=1-11)	[65]
11	N-benzoil-N-propiltiouree	Hg, CH_3Hg^+	ape uzate	c = 0,01 mg/l	[66]
12	Iminosalicilat	Fe, Co, Ni, Cu	soluții etanolice	$K_d = (1\text{-}4).10^2$ ml/mg	[67]
13	Acid hidroxamic, amidoximă	V, Mo, W	apa de mare	$K_c = 2.10^2$, $c \geq 10^{-8}$ mol/l	[48]
14	Tia-eteri-coroană	Au, Pd	soluții industriale	c = ppb, R = 99,9%	[68]
15	Tiazolil-azoderivați	Cu, Zn	ape uzate		[69]
16	Acid etilen diaminotetra-acetic	Al	ape naturale	K_d = 380, R = 80%	[70]
17	8-hidroxichinolina	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	apa de mare	c = 2-120 µg/l, $K_c = 5.10^2$-10^3	[71]

Suport = silicagel (1-14) și sticlă cu pori controlați (15-17); K_c este coeficient de concentrare; K_d = coeficient de distribuție; R = recuperare (%)

Se menționează, de asemenea, folosirea silicagelului modificat chimic cu grupe funcționale amino-, etilendiamino-, -dicetonice și ditiocarbamat pentru separarea prin cromatografie în strat subțire a ionilor Fe(III), Cu, Zn și Ni [22].

Utilizarea sorbenților anorganici complexanți pentru concentrarea microcantităților de elemente (µg/ml -ng/ml) este determinată de viteza înaltă de stabilire a echilibrului de sorbție, ceea ce permite trecerea soluției de analizat prin coloană cu o viteză de până la 100 ml/min cm^2, parametru deosebit de important pentru recuperarea ionilor din volume mari de soluții diluate.

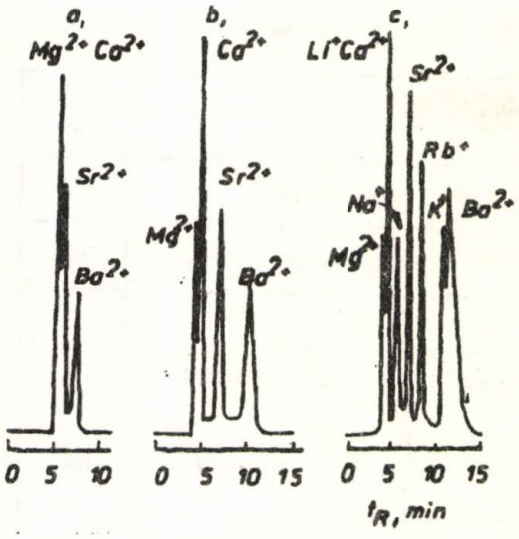


Fig. 2. Separări pe silicagel modificat cu amino-benzo-eteri-coroană:
a) 15-coroană-5, 3 µl amestec echimolar, 0,05 M;
b) 18-coroană-6, 5 µl amestec echimolar, 0,05 M;
c) 18-coroană-6, 5 µl amestec, 0,05 M
(Li : Na : K : Rb = 1:1:2:2 ;
Mg : Ca : Sr : Ba = 1:1:2:2).
Fază mobilă = apa, v = 0,5 ml/min

În tabelul 5 sunt prezentate exemple de utilizare a unor sorbenţi anorganici cu grupări complexante pentru concentrarea microelementelor.

Pentru concentrarea unor microelemente din probe de ape naturale s-a folosit, de asemenea, silicagel impregnat cu: 1-nitrozo-2-naftol (pentru Co) [5], 2-mercaptobenztiazol (Cu, Cd, Pb, Zn), tionalida (As) [7], hidrazone (Ag, Au, Pd) [72].

Determinarea elementelor direct pe sorbent

În ultimul timp se acordă o atenţie sporită combinării concentrării microelementelor cu metodele instrumentale de analiză. Determinarea elementelor, după concentrare, direct pe suprafaţa sorbentului (fără eluţie sau distrucţia sorbentului) duce la o scădere semnificativă a limitei de detecţie, odată cu reducerea timpului de lucru şi a surselor de impurificare [44, 73]. Sorbenţii cu matrice anorganică, caracterizaţi prin transparenţă optică în domeniul spectral UV-IR şi stabilitate fizico-chimică ridicată, sunt compatibili cu diferite metode spectroscopice "in situ".

Numeroase lucrări privind determinarea directă a elementelor preconcentrate folosesc metoda fluorescenţei de raze X (tabletele pentru analiză se pregătesc uşor din silicagel în amestec cu celuloză).

S-au determinat astfel Cu, Mn, Fe, Co (concentraţii de 1 µg/l) din ape naturale [11, 59], Mo (18 ppb) şi W (32 ppb) [61], Rh [49] etc.

Combinarea sorbţiei elementelor şi substanţelor luminescente cu determinarea fluorescenţei sau fosforescenţei direct pe suprafaţa silicagelului modificat cu grupări complexante a fost utilizată în cazul lantanidelor [47], Al (limita de detecţie 0,5 ppm) [44], Ir (0,03 ppm) [74] etc.

Utilizarea granulelor de sticlă modificată cu grupări complexante asigură sorbţia într-un strat superficial de grosime < 2 nm, ceea ce permite analiza prin metoda spectroscopiei electronice. La determinarea Pb, Ca, Hg şi Ti se atinge astfel o limită de detecţie de 10^{-2} µg/ml [75].

Preconcentrarea microelementelor pe silicagel modificat cu grupări complexante a fost combinată, de asemenea, cu determinarea prin spectroscopie IR [60], spectroscopie de emisie atomică [76], absorbţie atomică [77], spectrometrie de reflexie-difuzie [9, 40, 78], voltametrie stripping anodic [79].

Concluzii

Îmbinând înalta selectivitate determinată de natura grupelor funcţionale cu caracteristicile proprii suporţilor anorganici (cinetica rapidă a sorbţiei, stabilitate în mediu agresiv), sorbenţii complexanţi cu matrice polimeră minerală şi-au găsit numeroase aplicaţii în analiza chimică anorganică.

Alături de separarea şi concentrarea microelementelor din diferite probe complexe se remarcă posibilitatea determinării elementelor direct pe suprafaţa sorbentului prin diferite metode instrumentale.

Bibliografie

1. SUGAWARA, K.F., WEETALL, H.H. şi SCHUCKER, G.D., Analyt. Chem., **46**, 1974, p. 489
2. LISICIKIN, G.V., "Modifitirovanie kremnezemi v sorbtii, catalize i hromatografii", Izd. Himia, Moscova, 1986
3. LISICIKIN, G.V., KUDREAVTEV, G.V. şi NESTERENKO, P.N., Zhur. analit. Khim., **38**, 1983, p. 1684
4. IVANOVA, E. şi TODOROVA, O., Comm. Chem. Bulg. Acad. Sci., **22**, nr. 1, 1989, p. 78
5. TERADA, K. şi NAKAMURA, K., Talanta, **28**, 1981, p. 123
6. TERADA, K., INOUE, A., INAMURA, J. şi KIBA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, nr. 5, 1977, p. 1060

7. TERADA, K., MATSUMOTO, K. şi INABA, T., Analyt. Chim. Acta., **158**, 1984, p. 207
8. SEMENOVA, N.V., MOROSANOVA, E.I., PLETNEV, I.V. şi ZOLOTOV, Iu.A., Zhur. analit. Khim., **47**, nr. 9, 1992, p. 1596
9. IVANOV, V.M., MOROZKO, S.A. şi ZOLOTOV, Iu.A., Zhur. analit. Khim., **48**, 1993, p. 1389
10. SANDOVAL, J.E. şi PESEK, J.J., Analyt. Chem., **63**, 1991, p. 2634
11. LEYDEN, D.E. şi LUTTRELL, G.H., Analyt. Chem., **47**, 1975, p. 1612
12. GAETANI, E., LAURERI, C.F., MANGIA, A. şi PAROLARI, G., Analyt. Chem., **48**, 1976, p. 1725
13. HOVARD, A.G., VOLKAN, M. şi ATAMAN, O.Y., Analyst., **112**, nr. 2, 1987, p. 159
14. GRINENKO, S.B., BELOUSOV, V.M., NOSKOV, A.M., LÎSOVA, N.A., BUGHERENKO, E.F. şi CERNÎSEV, E.A., Ukr. Khim. Zhur., **49**, 1983, p. 136
15. BLASIUS, E., JANSEN, K.P. şi colaboratorii, J. Chromatog., **201**, 1980, p. 147
16. PESEK, J.J. şi SWEDBERG, S.A., J. Chromatogr., **361**, 1986, p. 83
17. SANDER, L.C. şi WISE, S.A., Anal. Chem., **56**, 1984, p. 504
18. SANDOVAL, J.E. şi PESEK, J.J., Anal. Chem., **61**, 1989, p. 2067
19. WU, C.Y., ZHOU, X.C., ZENG, Z.R., LU, X.R. şi ZHANG, L.F., Anal. Chem., **63**, 1991, p. 1874
20. KUDRIAVŢEV, G.V., LISICIKIN, G.V. şi IVANOV, V.M., Doklady, Akad. Nauk, S.S.S.R., **250**, nr. 3, 1980, p. 635
21. MOREIRA, J.C. şi GUSHIKEM, Y., Analyt. Chim. Acta., **176**, 1985, p. 263
22. WADDELL, T.G. şi LEYDEN, D.E., J. Org. Chem., **46**, 1981, p. 2406
23. DENBLEYKER, K.T. şi SWEET, T.R., Chromatographia, **13**, 1980, p. 114
24. MARSHALL, M. şi MOTTOLA, H., Analyt. Chem., **55**, 1983, p. 2089
25. JEZOREK, J.R., FALTYNSKI, N.K., BLACKBURN, L.G., HENDERSON, P.J. şi MEDINA, H.D., Talanta, **32**, 1985, p. 763
26. IUFEROVA, I.B., KUDRIAŢEV, G.V., TIHOMIROVA, T.I. şi FADEEVA, V.I., Zhur. anal. Khim., **43**, 1988, p. 1643
27. IWACHIDO, T., NAITO, H.; SAMUKAVA, F., ISHIMARU, K. şi TOEI, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **59**, 1986, p. 1475
28. VERTINSKAIA, T.E., KIDRIAVŢEV, G.V., TIHOMIROVA, T.I. şi FADEEVA, V.I., Zhur. analit. Khim., **40**, nr. 8, 1985, p. 1387
29. SUTTHIVAYAKIT, P. şi KETTRUP, A., Analyt. Chim. Acta., **169**, 1985, p. 331
30. NORTHCOTT, S.E. şi LEYDEN, D.E., Analyt. Chim. Acta., **126**, 1981, p. 117
31. KUO, M.S. şi MOTOLLA, H.A., Analyt. Chim. Acta., **120**, 1980, p. 255
32. SESHADRI, I. şi KETTRUP, A., Z. Analyt. Chem., **310**, 1982, p. 1
33. HETEM, M.J.J., HAAN, J.W., CLAESSENS, H.A., VEN, L.J. şi alţii, Analyt. Chem., **62**, 1990, p. 2288, 2296
34. DOUDREAU, S.P. şi COOPER, W.T., Analyt. Chem., **61**, 1989, p. 41
35. KANTIPULY, C., KATRAGADDA, S., CHOW, A. şi GESSER, H.D., Talanta, **37**, 1990, p. 491
36. JEZOREK, J.R., FULCHER, C., CROWELL, M.A., BAYLISS, R., GREENWOOD, B. şi LYON, J., Analyt. Chim. Acta., **126**, 1981, p. 223
37. HOLIN, Iu.V., ZAIŢEV, V.N., MERNÎI, S.A., DONSKAIA, N.D. şi CISTIAKOVA, L.N., Ukr. Khim. Zhur., **59**, 1993, p. 910
38. KUDRIAVŢEV, G., LISICIKIN, G.V. şi IVANOV, V.M., Zhur. analit. Khim., **38**, 1983, p. 22
39. KOLSTAD, A.K., CHOW, P.Y.T. şi CANTWELL, F.F., Analyt. Chem., **60**, nr. 15, 1988, p. 1565
40. JUKOVA, L.N., RUNOV, V.K., TALUT, I.E. şi TROFIMCIUC, A.K., Zhur. analit. Khim., **48**, 1993, p. 1514
41. RUDOMETKINA, T.F., IVANOV, V.M., KUDRIAVŢEV, G.V. şi LISICIKIN, G.V., Zhur. analit. Khim., **37**, 1982, p. 2207
42. CHOW, P.Y.T. şi CANTWELL, F.F., Analyt. Chem., **60**, 1988, p. 1569
43. BRUENING, M.L., MITCHELL, D.M., BRADSHAW, J.S. şi IZATT, R.M., Analyt. Chem., **63**, 1991, p. 21
44. WEAVER, M.R. şi HARRIS, J.M., Analyt. Chem., **61**, 1989, p. 1001
45. TIHOMIROVA, T.I., LOSKUTOVA, I.M., FADEEVA, V.I., ZMIEVSKAIA, I.P. şi KUDRIAVŢEV, G.V., Zhur. analit. Khim., **39**, 1984, p. 1630
46. VERMEULEN, D.M. şi CANTWELL, F.F., Analyt. Chem., **65**, 1993, p. 1360
47. IVANOV, V.M., KUDRIAVŢEV, G.V., LISICIKIN, G.V. şi NESTERENKO, P.N., Opredelie malîh conţentraţii elementov, Moscova, Nauka, 1986, p. 107
48. FADEEVA, V.I., TIHOMIROVA, T.I., KUDRIAVŢEV, G.V. şi IUFEROVA, I.B., Zhur. analit. Khim., **47**, 1992, p. 466
49. ZMIEVSKAIA, I.P., SAVICEV, A.T., FADEEVA, V.I., TIHOMIROVA, T.I. şi KUDRIAVŢEV, G.V., Zhur. analit. Khim., **42**, 1987, p. 1467
50. ALIMARIN, I.P., NESTERENKO, P.N. şi IVANOV, V.M., Doklady Akad. Nauk. SSSR, **271**, 1984, p. 627
51. IAMAMOTO, M.S. şi GUSHIKEM, Y., Analyst, **114**, nr. 8, 1989, p. 983
52. IZATT, R.M., BRUENING, G.L., BRUENING, M.L. şi TARBET, B.J., Analyt. Chem., **60**, 1988, p. 1825
53. CORTES, H.J., J. Chromatog., **234**, 1982, p. 517
54. NESTERENKO, P.N. şi BOLSOVA, T.A., Vestnik Mosk. Univ., **31**, 1990, p. 167
55. FALTYNSKI, K.H. şi JOZEREK, J.R., Chromatographia, **22**, 1986, p. 5
56. KIMURA, K., NAKAJIMA, M. şi SHONO, T., Anal. Lett., Part. A, **13**, 1980, p. 741
57. BUYTENHUYS, F.A., J. Chromatog., **218**, 1981, p. 57
58. MARSHALL, M.A. şi MOTTOLA, H.A., Analyt. Chem., 57, 1985, p. 729

62. OHSHIMA, K., WATANABE, H. şi HARAGUCHI, K., Anal. Sci., **2**, nr. 2, 1986, p. 131; Ref. Zhur. Khim., 1986, 17 G 135
63. STURGEON, R.E., BERMAN, S.S., WILLIE, S.N. şi DESAULNIERS, J.A.H., Analyt. Chem., **53**, 1981, p. 2337
64. VOLKAN, M., ATAMAN, O.Y. şi HOWARD, A.G., Analyst, **112**, nr. 10, 1987, p. 1409
65. SIMONOVA, L.N., BRUSKINA, I.M., ISPRAVNIKOVA, V.V. şi KUDRIAVŢEV, G.V., Zhur. analit. Khim., **42**, 1987, p. 1047
66. SIMONOVA, L.N., BRUSKINA, I.M., TROFICIUK, A.K. şi TRIASIN, A.S., Zhur. analit. Khim., **44**, 1989, p. 661
67. KUBOTA, L.T., MOREIRA, J.C. şi GUSHIKEM, J., Analyst, **114**, 1989, p. 1385
68. BRUENING, R.L., TARBET, B.J., KRAKOWIAK, K.E. şi alţii, Analyt. Chem., **63**, 1991, p. 1014
69. BRÎKINA, G.D., KRÎSINA, L.S., SMIRNOV, I.P., KOZÎREVA, G.V. şi BOLŞOVA, T.A., Zhur. analit. Khim., **44**, 1989, p. 2186
70. ALLEN, E.A., BOARDMAN, M.C. şi PLUNKETT, B.A., Analyt. Chim. Acta., **196**, 1987, p. 323
71. MALAMAS, F., BENGTSSON, M. şi JOHANSSON, G., Analyt. Chim. Acta., **160**, 1984, p. 1
72. SAMARA, C. şi KOUIMTZIS, TH.A., Analyt. Chim. Acta., **174**, 1985, p. 305
73. ALIMARIN, I.P., JOKOVA, L.N., RUNOV, V.K. şi alţii, Zhur. analit. Khim., **46**, 1991, p. 695
74. LOSEV, V.N. şi RUNOV, B.K., Zhur. analit. Khim., **48**, 1993, p. 1915
75. JENETT, H., KNECHT, J. şi STORK, G., Z. analyt. Chem., **304**, 1980, p. 362
76. LOSKUTOVA, I.M., PIATÎGHINA, L.B., FADEEVA, V.I. şi SEMENENKO, K.A., Zhur. analit. Khim., **44**, 1989, p. 1066
77. TONG, A., AKAMA, Y. şi TANAKA, S., Analyt. Chim. Acta., **230**, 1990, p. 175
78. ZELTSER, L.E. şi BUCENKO, A.V., Zhur. analit. Khim., **48**, 1993, p. 1659
79. DAIH, B.J. şi HUANG, H.J., Analyt. Chim. Acta., **258**, 1992, p. 245

Intrat în redacţie: 25.XI.1993

Recenzie

SCIENTIFIC ACTIVITIES 1994 (**Activitatea ştiinţifică 1994**). Institutul de Ştiinţă Weizmann, Rehovot, Israel, XIX + 396 p.

Volumul prezintă un bilanţ al activităţii ştiinţifice pe anul 1994 a Institutului Weizmann, cunoscut în întreaga lume pentru cercetările lui ştiinţifice. În prefaţă se face un scurt istoric al acestui institut, înfiinţat de chimistul Weizmann în 1934 şi care, în 1994, a aniversat 60 de ani (mult mai vechi decât statul Israel, declarat oficial în 1948).

Institutul Weizmann este un centru atât pentru cercetare ştiinţifică fundamentală, cât şi pentru studii postuniversitare, cuprinzând 18 departamente grupate în cinci facultăţi şi anume: ştiinţe matematice, fizică, chimie, biofizică-biochimie şi biologie, precum şi un departament ataşat şcolii postuniversitare Feinberg. În ultimii ani, evoluţia cercetărilor moderne şi apariţiei unor domenii interdisciplinare au dus la rezolvarea unor probleme majore ale ştiinţei contemporane. Acest deziderat s-a concretizat printr-o colaborare cu institute de cercetare, universităţi şi oameni de ştiinţă atât din ţară cât mai ales din străinătate.

Se prezintă facultăţile şi departamentele de interes pentru chimişti.

Facultatea de chimie cuprinde: chimia fizică - ştiinţa mediului ambiant şi cercetarea energiei; materiale şi interfaţă; chimie organică (chimie organică de sinteză, chimie biologică, chimie bioorganică, biologie structurală, servicii chimice); Centrul de cercetări energie; Centrul Fritz Haber pentru chimie fizică; Centrul Helen şi Martin A.Kimmelman pentru structură biomoleculară şi asamblate; Centrul Joseph şi Ceil Mazer pentru biologie structurală; Centrul familiei Sussman pentru studiul ştiinţelor mediului.

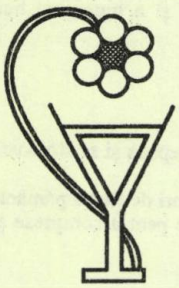
Facultatea de biofizică-biochimie cuprinde: departamentul de biochimie; cercetarea membranelor şi biofizică; Centrul Charles W. şi Tillie K.Lubin pentru biotehnologia plantelor; Centrul Willstaetter pentru cercetări în fotosinteză.

Se dau date despre preocupările privind cercetările efectuate în 1994 la facultăţi sau centre, rezumatele lucrărilor şi numele persoanelor angajate în aceste lucrări, cât şi ale colaboratorilor.

Datele prezentate, privind activitatea Institutului Weizmann, în 1994, constituie un material informativ interesant, cu privire la preocupările oamenilor de ştiinţă din Israel şi care poate constitui o bază pentru o eventuală colaborare.

C.-A. COCIAŞU

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Oferă, din "Farmacia Domnului", numeroase extracte hidroalcoolice sau uleioase, obținute prin prelucrarea unei mari varietăți de plante:

❀ Cătină ❀ Gălbenele ❀ Mesteacăn ❀ Muguri de plop ❀ ❀ Mușețel ❀ Pătlagină ❀ Păducel ❀ Rostopască ❀ ❀ Salvie ❀ Thuya ❀ Urzică ❀ Valeriană ❀

Administrate intern sau extern, extractele prezintă efect vindecător în multiple maladii.

Plante, principii active și medicamente naturale noi

II. Pătlagina (Plantago lanceolata) în tratamente fitoterapeutice

Patlagina, datorită principiilor active pe care le conține, are o acțiune farmacologică caracterizată, în principal, prin următoarele proprietăți:

- emolientă și fluidifiantă a secrețiilor bronhice;
- astringentă și antipruriginoasă;
- bactericidă;
- cicatrizantă;
- antidiareică;
- hemostatică;
- scăderea colesterolului în sânge;
- ușor hipotensivă.

Conform literaturii de specialitate [1-14], pătlagina intră în componența multor formule terapeutice, aducându-și contribuția în tratarea diferitelor boli.

Afecțiuni pulmonare

Bronșită cronică

- infuzie obținută din 2-5% frunze uscate (sau o lingură) la o cană de apă clocotită;
- se ia câte o lingură la interval de două ore.

Bronșectazia

a) macerat, obținut din 150 g frunze proaspete, tocate și amestecate cu 150 g miere, care se lasă cinci zile într-un vas închis de sticlă sau ceramică smălțuită; se iau două linguri pe zi, dimineața și seara.

b) decoct, obținut din 200 g frunze proaspete, în 400 ml apă, în care, după ce se strecoară și se răcește, se adaugă 100 g miere de albine. Termen de valabilitate: trei-patru zile la temperatura camerei, sau șapte zile la frigider. Se iau 6 linguriță pe zi (pentru copii) și 3-6 linguri pe zi (pentru adulți).

Astm bronșic și pulmonar

a) infuzie obținută din o lingură de frunze la o cană de apă; se bea treptat în cursul unei zile.

b) infuzie obținută din o linguriță de amestec în părți egale de frunze de pătlagină și cimbru la o cană de apă clocotită în care au fiert o felie de lămâie și o linguriță de zahăr. În cazurile mai grave, infuzia trebuie pregătită de 4-5 ori pe zi. Se bea, înghițitură cu înghițitură, cât mai fierbinte posibil.

În afecțiunile pulmonare, acționează ca emolient și fluidificator al secrețiilor bronhice, ajutând la expectorarea lor; la calmarea tusei și astmului, fiind în același timp un factor antiinfecțios.

Afecțiuni ale căilor respiratorii și ale cavității bucale

Amigdalită cronică și adenoidită

- tinctură farmaceutică obținută din frunze; se folosește extern, pentru gargară; 40 picături tinctură în 150 ml apă în cazul adenoiditei și 40 picături în 100 ml apă în cazul amigdalitei cronice, de trei ori pe zi.

Laringită, traheită

- infuzie obținută din 1-2 linguri de frunze la o cană de apă clocotită;
- se folosește pentru gargară, de câteva ori pe zi.

Stomatită

- infuzie obţinută din 2 linguri de frunze la o cană de apă clocotită; se foloseşte pentru gargară, de 5-6 ori pe zi.

Calmează şi contribuie la vindecarea inflamaţiilor amigdaliene, a mucoaselor laringiene şi a mucoasei bucale, întreţinând un mediu dezinfectant.

Afecţiuni oculare

Conjunctivite şi blefarite

a) infuzie obţinută din o lingură de frunze uscate la o cană de apă clocotită, care se lasă 15 min în repaus şi se strecoară; se foloseşte pentru comprese şi băi oculare.

b) infuzie obţinută dintr-un amestec format din: 10 g frunze de pătlagină, 5 g flori de sulfină şi 5 g flori de fierea pământului, peste care se toarnă 250 ml de apă clocotită, se lasă în repaus 15 min şi se strecoară. Se foloseşte pentru comprese şi băi oculare. Calmează şi contribuie la vindecarea inflamaţiilor mucoasei conjunctive şi a pleoapelor.

Afecţiuni circulatorii

Ateroscleroză şi hipercolesterolemie

- infuzie obţinută din o linguriţă de frunze uscate la o cană de apă clocotită, care se lasă în repaus 15 min şi se strecoară; se beau 2 căni pe zi. Dacă se foloseşte o lingură de frunze uscate la o cană de apă, se ia câte o lingură la 2-3 h. Previne creşterea colesterolului şi micşorează tensiunea arterială, contribuind la oprirea procesului de sclerozare a pereţilor arteriali.

Hipertensiune arterială

- se procedează ca în cazul aterosclerozei.

Afecţiuni ale aparatului digestiv

Gastrite hiperacide şi ulcer gastric şi gastroduodenal

a) infuzie obţinută din o lingură de frunze uscate la o cană de apă clocotită, care se lasă în repaus 15 min şi se strecoară; se iau 2 linguri după mesele principale, iar între mese, o lingură la intervale de 3 h.

b) pulbere de frunze uscate (în special pentru ulcer gastric şi gastroduodenal) - se iau 0,5 g (un vârf de cuţit) de 3 ori pe zi, după mesele principale. Acţionează asupra durerilor şi contribuie la vindecare, datorită proprietăţilor cicatrizante şi bactericide.

Constipaţie

- decoct obţinut din 5 g de frunze uscate la 300 ml apă; se strecoară; se bea porţionat în cursul unei zile. Are acţiune laxativă, conferită de mucilagiile conţinute şi de unii produşi de hidroliză.

Diaree

- infuzie obţinută din o lingură de frunze uscate la o cană de apă clocotită, care se lasă în repaus 15 min şi se strecoară; se bea câte o lingură la 2-3 h. Combate toxiinfecţiile intestinale şi participă la reducerea accelerării tranzitului intestinal.

Depurativ al căilor urinare şi hepato-biliare

Căi urinare

- suc proaspăt, obţinut prin stoarcere, se amestecă cu lapte în cantităţi egale, sau suc proaspăt cu aceeaşi cantitate de miere, se fierbe 20-25 min; se ia câte o linguriţă zilnic.

Căi hepato-biliare

- se recomandă a se folosi infuzia obţinută din o linguriţă de amestec în părţi egale de frunze de pătlagină cu cimbru la o cană cu apă clocotită şi se strecoară; se bea fracţionat în cursul unei zile.

Combaterea calculilor

- se iau 8 g pe zi de sămânţă de pătlagină, concomitent cu infuzia obţinută din o linguriţă plină la o cană cu apă.

Zona Zoster

a) macerat, obţinut din 100 g plantă întreagă, tocată, la 1 l alcool de 80-90°, care se lasă timp de 12-24 h; se fac spălături şi se pun comprese pe zona afectată, de 2-3 ori pe zi.

b) frunze de pătlagină proaspete, strivite prin presare; se aplică pe zona afectată.

Ulcer varicos

- infuzie obţinută din 30 g frunze uscate la 1 l de apă; se fac băi locale călduţe, sau se fac băi în cadă, utilizând o infuzie obţinută din 100 g frunze uscate la 3 l de apă, care, după ce se ţine 20-30 min într-un vas acoperit, se strecoară şi se toarnă în apa de baie, care trebuie să aibă 37°C. Se stă 15-20 min.

Răni închise sau deschise, furuncule, hemoroizi externi

Se procedează ca în cazul Zonei Zoster, pct. b). Se poate folosi cu eficienţă şi în înţepăturile de viespi şi păianjeni.

Iritaţii ale pielii

a) macerat, obţinut din 20-30 g frunze în 20-30 g alcool, care se lasă 24 h, se stoarce şi se adaugă în extractul alcoolic 200 ml ulei de floarea soarelui. Amestecul se ţine pe baia de apă 3-4 h, se strecoară şi se păstrează în sticle bine închise. Se frecţionează zonele iritate.

b) unguent obţinut din extract din 15 g frunze de pătlagină, 5 g lanolină şi 10 g vaselină, bine amestecate. Se ung suprafeţele afectate.

Continuare în Rev.Chim. 46, nr. 11, 1995

MARIA PLENICEANU
ALEXANDRU POPESCU
MIHAI PREDA
MIHAELA BĂNICERU

Senzori electrochimici pentru determinarea potenţiometrică a Cu(II) şi Ni(II)

C.Z.: 545.37:546.56/74

Four electrodes with liquid membrane, Cu^{2+} - selective and Ni^{2+} - selective, respectively, not described previously in the literature, were prepared and characterized. From these electrodes 1 and 2 are based on simple complexes of Cu(II) and Ni(II) with 6,7-dinitro-quinoxaline-2,3-dithiol as ligand belonging to the dithiols class, whereas electrodes 3 and 4 are based on the corresponding mixed complexes in which the ammonia molecule enters as the second ligand along with 6,7-dinitro-quinoxaline-2,3-dithiol (6,7-dinitro-Q.D.T.), respectively, as the first ligand.

There were determined the primary and secondary characteristics of these electrodes as well as the selectivity constants, for their practical use to a potentiometrical dose of Copper and Nickel. The advantages of using mixed complexes as electroactive species in realizing ion-selective electrodes were evidentiated.

Într-o serie de lucrări [1-9] s-a prezentat posibilitatea obţinerii de electrozi cu membrană lichidă Cu^{2+} şi Ni^{2+} -selectivi, bazaţi pe combinaţiile complexe ale Cu (II) şi Ni (II), care au proprietatea de a se extrage într-un solvent organic nemiscibil cu apa.

Răspunsul acestor electrozi la concentraţia ionilor de Cu^{2+} (Ni^{2+}) în soluţie a fost atribuit în mod formal unui proces de schimb al ionilor de Cu^{2+} (Ni^{2+}) între soluţia apoasă de analizat şi soluţia membranei în nitrobenzen.

Pe baza acestei ipoteze de natură termodinamică s-a dedus expresia potenţialului de membrană:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{M\,2+} \qquad (1)$$

în care $a_M{}^{2+}$ reprezintă activitatea ionilor de Cu^{2+} (Ni^{2+}) în soluţia apoasă. S-a dovedit astfel posibilitatea utilizării complecşilor simpli şi micşti ai Cu(II) (Ni(II)) pentru obţinerea de membrane selective pentru ionii de cupru (nichel).

Partea experimentală

Au fost obţinuţi şi caracterizaţi patru noi electrozi cu membrană lichidă Cu^{2+} şi Ni^{2+} -selectivi, utilizând un electrod a cărei construcţie a fost descrisă în lucrarea [4].

Substanţele active ale căror soluţii în nitrobenzen au constituit membranele pe suport de grafit, au fost următoarele combinaţii complexe:

Electrodul 1: $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2$ [Cu(6,7-dinitro-Q.D.T.)$_2$] = anionul complex al Cu^{2+} cu 6,7-dinitro-chinolin 2,3-ditiol

Electrodul 2: $[n\text{-}C_4H_9)_4N]_2$ [Ni (6,7-dinitro-Q.D.T.)$_2$] = anionul complex al Ni^{2+} cu 6,7-dinitro-chinoxalin 2,3-ditiol

Prof.dr.chim. MARIA PLENICEANU, prof.dr.chim. ALEXANDRU POPESCU, chim. MIHAI PREDA; chim. MIHAELA BĂNICERU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Ştiinţe

Electrodul 3: $[Cu(NH_3)_2(6,7\text{-dinitro-Q.D.T.})]$ = complexul mixt neutru al Cu^{2+} cu NH_3 şi 6,7-dinitrochinoxalin-2,3-ditiol

Electrodul 4: $[Ni(NH_3)_2(6,7\text{-dinitro-Q.D.T.})]$ = complexul mixt neutru al Ni^{2+} cu NH_3 şi 6,7-dinitrochinoxalin-2,3-ditiol

Răspunsul electrozilor la concentraţia ionilor de Cu^{2+} (Ni^{2+})

În tabelul 1 sunt prezentate tensiunile electromotoare ale celulelor electrochimice de tipul:

Fir de oţel inoxidabil	Membrană pe suport de grafit	Soluţie apoasă de analizat (M^{2+})	KCl saturat	Electrod de calomel(2)

Tabelul 1

VALORILE TENSIUNILOR ELECTROMOTOARE (*E*) ALE CELULELOR ELECTROCHIMICE DE TIP (2) LA 25°C ŞI TĂRIE IONICĂ $\mu = 0,4$ (KNO_3)

Electrodul 1		Electrodul 2		Electrodul 3		Electrodul 3	
Cu^{2+} concentraţie, M	E, mV	Ni^{2+} concentraţie, M	E, mV	Cu^{2+} concentraţie, M	E, mV	Ni^{2+} concentraţie, M	E, mV
10^{-1}	337	10^{-1}	306	10^{-1}	428	10^{-1}	420
10^{-2}	308	10^{-2}	277	10^{-2}	399	10^{-2}	391
10^{-3}	279,5	10^{-3}	248	10^{-3}	368	10^{-3}	362
10^{-4}	251	10^{-4}	219	10^{-4}	340	10^{-4}	333
10^{-5}	224	10^{-5}	190	10^{-5}	311	10^{-5}	304
10^{-6}	213	10^{-6}	172	10^{-6}	282	10^{-6}	275
10^{-7}	-	10^{-7}	-	10^{-7}	271	10^{-7}	257

Datele experimentale prezentate pentru fiecare din cei patru electrozi sunt rezultatul măsurătorilor efectuate la 25°C şi o tărie ionică a soluţiilor de 0,4 ($\mu = 0,4$), obţinută cu KNO_3, deoarece ionii de K^+ şi NO_3^- nu influenţează potenţialul de electrod.

Influenţa *p*H în răspunsul electrozilor Cu^{2+} (Ni^{2+}) - selectivi a fost, de asemenea, studiată. Pentru soluţii prea acide o parte din 6,7-dinitro-Q.D.T. legat în complecşii micşti este din nou transformat în ditiol liber, potenţialele de electrod măsurate în soluţii acide fiind mai mari. Potenţialele de electrod măsurate în soluţii alcaline au valori mai mici pentru că o parte din cationii de Cu^{2+} (Ni^{2+}) precipită ca hidroxid în mediu alcalin.

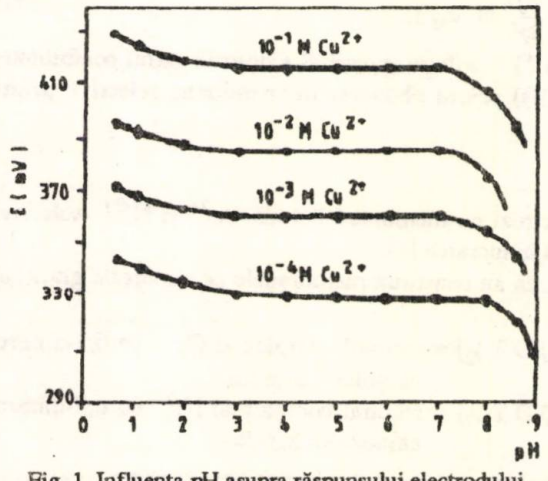


Fig. 1. Influenţa *p*H asupra răspunsului electrodului Cu^{2+} -selectiv cu membrană de $[Cu(NH_3)_2$ (6,7-dinitro-Q.D.T.)]

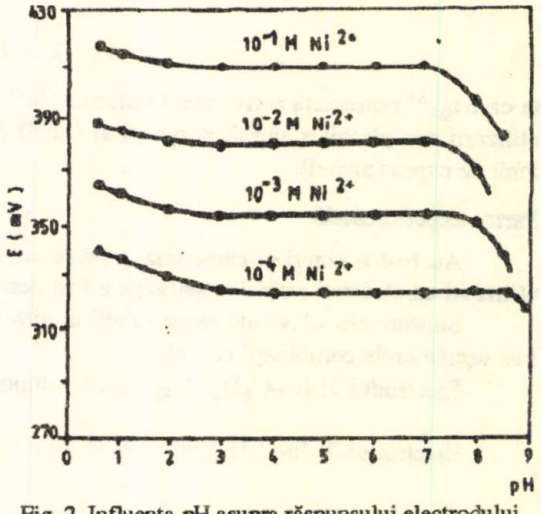


Fig. 2. Influenţa *p*H asupra răspunsului electrodului Ni^{2+} -selectiv cu membrană de $[Ni(NH_3)_2$ (6,7-dinitro-Q.D.T.)]

*p*H-ul soluţiilor apoase de Cu^{2+} (Ni^{2+}) a fost realizat cu soluţii tampon, după Walpole, Kolthoff şi Vleeschhouwer [10]. Determinările de *p*H s-au făcut cu ajutorul *p*H-metrului MV 85, folosind electrodul de sticlă şi electrodul saturat de calomel. S-a observat că variaţia *p*H în domeniul 2,5-8 pentru Cu^{2+} şi 2-8,6 pentru Ni^{2+} nu afectează potenţialul membranei şi că domeniul linear al curbelor *E*-*p*H este în funcţie de concentraţia Cu^{2+} (Ni^{2+}) din faza apoasă (fig. 1, 2).

Toate măsurătorile directe de potenţial s-au realizat în soluţii de $CuSO_4$, respectiv Ni $(NO_3)_2$ la *p*H 4-4,2, realizat cu soluţie tampon CH_3COOH 0,2M + CH_3COONa 0,2M, după Walpole [10].

Selectivitatea electrozilor

Constantele de selectivitate pentru cationii indicaţi în tabelul 2 au fost determinate prin metoda Srinivasan şi Rechnitz [11] şi verificate prin metoda Eisenman [12].

Tabelul 2

CARACTERISTICILE ELECTROZILOR Cu^{2+} (Ni^{2+}) - SELECTIVI (BAZAŢI PE COMPLECŞI SIMPLI ŞI MICŞTI) LA 25°C, LA TĂRIE IONICĂ CONSTANTĂ $\mu = 0,4$ (KNO_3) ŞI *p*H = 4-4,2

Electrod M^{2+}-selectiv	$\frac{\Delta E}{\Delta \lg c}$, mV	Domeniul de răspuns linear M	Constantele de selectivitate în raport cu cationii:			
			Cu^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}
1	29	10^{-1}-10^{-5}	-	$1,01.10^{-3}$	$5,88.10^{-4}$	$3,55.10^{-3}$
2	29	10^{-1}-10^{-5}	$1,30.10^{-3}$	-	$6,36.10^{-4}$	$3,50.10^{-3}$
3	29	10^{-1}-10^{-6}	-	$3,33.10^{-4}$	$2,32.10^{-4}$	$1,07.10^{-3}$
4	29	10^{-1}-10^{-6}	$4,92.10^{-4}$	-	$2,66.10^{-4}$	$9,55.10^{-4}$

Din tabelul 2 se poate observa că electrozii realizaţi au un răspuns cationic $\Delta E/\Delta \lg c$ de 29 mV la 25°C, valoare care corespunde pantei nernstiene *RT*/2*F*. Această valoare a răspunsului s-a respectat în domeniul de concentraţii 10^{-1}-10^{-5}M pentru electrozii 1 şi 2, care au la bază complecşii simpli, respectiv 10^{-1}-10^{-6}M pentru electrozii 3 şi 4, care au la bază complecşii micşti corespunzători.

Electrozii Cu^{2+} (Ni^{2+}) - selectivi obţinuţi pot fi deci utilizaţi în aceste domenii de concentraţii, pentru determinarea potenţiometrică directă a cuprului şi nichelului.

Datele experimentale cuprinse în tabelul 2 dovedesc că, în comparaţie cu electrozii pe bază de complecşi simpli, electrozii Cu^{2+} (Ni^{2+})-selectivi pe bază de complecşi micşti, prezintă o extindere a domeniului de răspuns linear şi o mai bună selectivitate în raport cu ionii interferenţi.

Răspunsul dinamic şi reproductibilitatea electrozilor

Caracteristicile de răspuns ale electrozilor Cu^{2+} (Ni^{2+})-selectivi s-au evaluat introducând electrozii în soluţii de concentraţii diferite de $CuSO_4$($Ni(NO_3)_2$), de obicei de 10 ori mai mari şi înregistrând valorile potenţialelor în funcţie de timp. Timpii de răspuns ai electrozilor în soluţii diluate (10^{-4}-10^{-6}M) au fost de aproximativ 2 min, în timp ce în soluţii mai concentrate (10^{-1}-10^{-3}M), potenţialul de electrod atinge o valoare de echilibru în câteva secunde.

Reproductibilitatea măsurătorilor de potenţial s-a testat în domeniul de concentraţii 10^{-1}-10^{-5}M $CuSO_4$($Ni(NO_3)_2$) pentru electrozii 1 şi 2 şi în domeniul 10^{-1}-10^{-6}M pentru electrozii 3 şi 4 (μ=0,4). Testarea a fost repetată de-a lungul a 3-4 săptămâni; s-a observat că potenţialele de electrod nu se modifică decât cu ±2 mV, respectiv ± 3 mV, panta electrozilor rămânând neschimbată (29 mV/decadă de concentraţie).

Aplicaţii analitice

Electrozii Cu^{2+} (Ni^{2+})-selectivi obţinuţi, au fost utilizaţi la determinarea ionilor de Cu^{2+} (Ni^{2+}) în soluţii apoase atât prin potenţiometrie directă, cât şi prin titrare potenţiometrică cu EDTA. În detreminarea potenţiometrică directă se foloseşte o curbă de calibrare, care se obţine prin variaţia potanţialului de electrod a electrozilor Cu^{2+} (Ni^{2+})-selectivi 1, 2, 3, şi 4 în funcţie de -1g[M^{2+}], în raport cu E.S.C.la 25°C şi μ=0,4 (KNO_3), pe baza datelor prezentate în tabelul 1. În acest scop, se folosesc soluţii titrate de $CuSO_4$ (Ni $(NO_3)_2$), de preferinţă 10^{-3}M. Concentraţia limită de M^{2+} care se poate determina prin potenţiometrie directă este de 1.10^{-5} ioni-gram/l cu electrozii 1 şi 2 şi de 1.10^{-6} ioni-gram/l cu electrozii 3 şi 4.

Electrozii au fost, de asemenea, testaţi pentru titrarea potenţiometrică cu EDTA. Aceste titrări au la bază curbe de titrare bine definite cu salturi de potenţial de 160-162 mV pentru electrozii 1 şi 2 şi de 211-215 mV pentru electrozii 3 şi 4, (fig. 3, 4, curbele 1 şi 2).

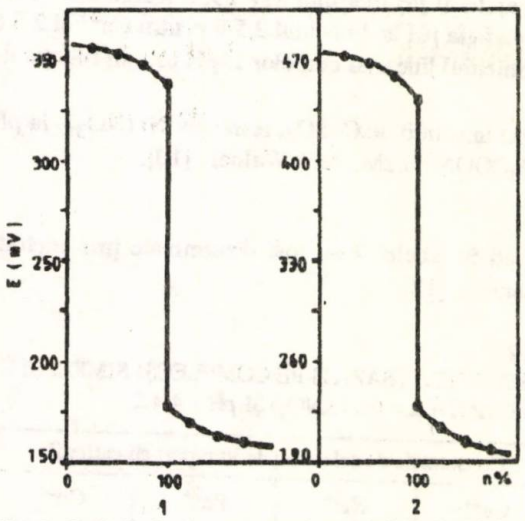


Fig. 3. Curbele de titrare potențiometrică ale ionului Cu^{2+} cu EDTA folosind electrozi Cu^{2+}-selectivi pe bază de complex simplu, cu membrană de:
1 - $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Cu(6,7\text{-dinitro-Q.D.T.})_2]$;
și pe bază de complex, cu membrană de:
2 - $[Cu(NH_3)_2(6,7\text{-dinitro-Q.D.T.})]$

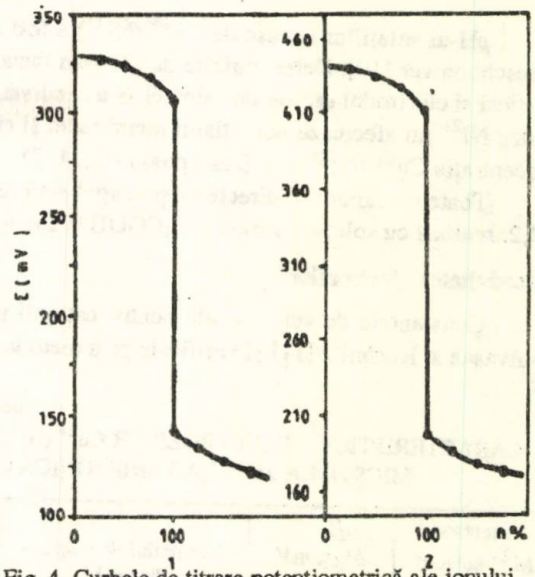


Fig. 4. Curbele de titrare potențiometrică ale ionului Ni^{2+} cu EDTA folosind electrozi Ni^{2+}-selectivi pe bază de complex simplu, cu membrană de:
1 - $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Ni(6,7\text{-dinitro-Q.D.T.})_2]$;
și pe bază de complex, cu membrană de:
2 - $[Ni(NH_3)_2(6,7\text{-dinitro-Q.D.T.})]$

Concluzii

Au fost obținuți patru electrozi cu membrană lichidă selectivi pentru ionii de Cu^{2+} (Ni^{2+}) ale căror membrane sunt constituite din soluții în nitrobenzen ale unor complecși simpli și micști de cupru și nichel, pe suport de grafit.

Electrozii realizați prezintă un răspuns cationic cu o pantă de 29 mV la 25°C într-un domeniu de concentrație cuprins între 10^{-1}-10^{-5}M pentru electrozii bazați pe complecși simpli și 10^{-1}-10^{-6}M pentru cei bazați pe complecși micști.

Electrozii cu membrană de complecși micști au o mai bună selectivitate în raport cu ionii interferenți și salturi de potențial ale curbelor de titrare mult mai mari, fiind astfel indicați pentru determinarea concentrației ionilor de Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluții mai diluate și respectiv din apele industriale.

Bibliografie

1. LUCA, C. și SEMENESCU, G., Rev. Chim., (București), **26**, 1975, p. 946
2. BAIULESCU, G., COȘOFREȚ, V. și CRISTESCU, C., Rev. Chim., (București), **26**, 1975, p. 429
3. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E. și LITEANU, C., Rev. Chim., (București), **26**, 1975, p. 167
4. LUCA, C., PLENICEANU, M. și MUREȘAN, N., Rev. Chim., (București), **27**, 1976, p. 1088
5. LUCA, C., PLENICEANU, M. și MUREȘAN, N., Rev. Chim., (București), **43**, 1992, p. 64
6. PLENICEANU, M., MUREȘAN, N., MUREȘAN, V. și LUCA, C., Rev. Chim., (București), **43**, 1992, p. 282
7. LUCA, C., PLENICEANU, M. și MUREȘAN, N., Rev. Roum. Chim., **37**, 1992, p. 555
8. PLENICEANU, M., Analele Univ. din Craiova, seria Chimie, **19**, 1993, p. 44
9. PLENICEANU, M., Rev. Chim., (București), **45**, nr. 7, 1994, p. 596
10. LUCA, C., "pH și aplicațiile lui", Ed. Tehnică, București, 1973
11. SRINIVASAN, K. și RECHNITZ, G.A., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1203
12. EISENMAN, G., Anal. Chem., **44**, 1972, p. 1545

Intrat în redacție: 10.XI.1994

CONSTANTIN MĂRUŢOIU
VIRGINIA COMAN
ADRIAN PĂTRUŢ
MONICA DASCĂLU

Utilizarea 4-(N,N-dietilamino) anilinei (CD-1) la detecţia fenolilor separaţi prin cromatografia pe strat subţire

C.Z.: 545.844:547.565.2

This paper presents the results got in separating a mixture of phenols on silicagel, or on a silicagel mixture with 10% $K_6H[PMo_{11}O_{39}]$ aq. or 10% $Na_6H_2[SiW_{11}O_{39}]$ aq., respectively. The mobile phase used was a mixture of benzene -diethylamine (4:1 or 7:3); the detection was done by spraying with a fresh mixture of aqueous solutions of 1% CD-1: 2% Na_2CO_3 (1:1).

Acţiunea poluantă şi toxicitatea pronunţată a fenolilor impun identificarea şi determinarea cantitativă a acestora, îndeosebi din ape şi unele alimente.

Literatura de specialitate menţionează separarea fenolilor prin cromatografia pe strat subţire pe diferite faze staţionare: kieselgur - acid silicic (1:1) [1], alumină acidă - silicagel (1:1) [2,3], celuloză - silicagel (1:1) [4], silicagel [5-8], silicagel G [9, 10] silicagel impregnat cu azotat de argint [11-13], silicagel impregnat cu etilendiamină, dietilentriamină, trietilentetramină [14], silicagel RP-18 [15], poliamidă 16 ,17 şi Dowex 50-X_4 [17].

Fazele mobile utilizate la separarea fenolilor au fost alese în funcţie de natura fazei staţionare, de exemplu: pentan - acid acetic (22:3) [5], cloroform - acetonă - dietilamină (4:2:0,2) [2, 3], benzen - metanol - acid acetic (92:2,5:2,5), benzen - metanol (3:1), cloroform - metanol (24:1), cloroform - metanol - apă (95:4:1) [6], benzen - acetat de etil (3:2), diclormetan - acetat de etil (3:2), diclormetan - acetat de etil - dietilamină (92:5:3), benzen - metanol - acid acetic (8:1:1) [11-13], benzen - cloroform - acetat de etil (1:1:1,5), benzen - acid acetic - metanol (45:4:8) [16], ciclohexan - cloroform - acetat de etil (40:6:5) [14], acid acetic - dimetilformamidă - 0,21 M NaCl - dioxan - metanol (1:5:39:8:47), 0,21 M NaCl - dimetilsulfoxid - acetonitril (41:15:44), 0,21 M NaCl - dimetilformamidă - acetonitril (41:15:44) [15].

Vizualizarea fenolilor s-a efectuat prin pulverizarea plăcilor developate cu: sare de diazoniu [9,10], soluţie 20% $SbCl_5$ [6], soluţie 1% acetat de uranil şi expunere la lumină UV, *p*-nitroanilină diazotată şi pulverizare cu soluţie 10% NaOH [16], soluţii de $AgNO_3$, $FeCl_3$ sau vapori de amoniac [17], reactiv Folin-Ciocâlteu [18], soluţie 0,6% acid cromic [14], soluţie apoasă 1,25% Kodak CD-3; 2,5% Na_2CO_3 (1:1) [19] etc.

În această lucrare se prezintă separarea unui amestec de fenoli din apă pe silicagel, respectiv pe silicagel în amestec cu una din heteropolicombinaţiile $K_6H[PMo_{11}O_{39}]$.aq. sau $Na_6H_2[SiW_{11}O_{39}]$.aq. Detecţia s-a efectuat cu 4-(N,N-dietilamino) anilină, cunoscut şi sub denumirea CD-1.

Partea experimentală

S-au depus pe plăci de sticlă cu dimensiunile 20x20 cm, straturi de 0,30 mm grosime de silicagel *R* (Institutul de Chimie "Raluca Ripan", Cluj-Napoca), respectiv silicagel *R* în amestec cu 10% $K_6H[PMo_{11}O_{39}]$.aq. şi silicagel *R* în amestec cu 10% $Na_6H_2[SiW_{11}O_{39}]$.aq., în prezenţa a 3% liant pe bază de agar-agar - alcool polivinilic (1:2) [20].

Developarea s-a efectuat prin metoda ascendentă, în cameră cromatografică normală nesaturată, cu fază mobilă benzen - dietilamină (4:1 şi 7:3). Fenolii luaţi în studiu sunt prezentaţi în tabelul 1.

Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUŢOIU, chim. VIRGINIA COMAN, ing. chim. MONICA DASCĂLU, Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca; dr. chim. ADRIAN PĂTRUŢ, Universitatea "Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie

Tabelul 1

VALORILE Rf x 100 PENTRU SEPARAREA ŞI VIZUALIZAREA UNOR COMPUŞI FENOLICI

Nr. crt.	Compus fenolic	*Rf* x 100												Culoare în vizibil
		Silicagel *R*				Silicagel *R* + 10% $K_6H(PMo_{11}O_{39}).aq.$				Silicagel *R* + 10% $Na_6H_2(SiW_{11}O_{39}).aq.$				
		benzen-dietilamină												
		4:1		7:3		4:1		7:3		4:1		7:3		
		E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	
1.	Fenol	76	75	86	84	68	69	80	81	70	71	82	82	albastru deschis
2	Pirocatechină	45	44	53	51	23	22	37	37	38	38	57	58	verde tabac
3	Rezorcină	50	51	64	65	43	44	63	64	47	47	66	67	verde maroniu
4	Hidrochinină	90	89	95	94	49	48	83	84	55	55	85	86	brun roşcat
5	Pirogalol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	maro deschis
6	*o*-Aminofenol	59	58	69	67	55	55	72	72	60	62	72	73	albastru
7	*m*-Aminofenol	48	46	59	58	40	40	59	60	48	49	61	62	albastru închis
8	*p*-Aminofenol	52	53	61	60	45	45	62	62	54	54	73	73	maroniu
9	*o*-Nitrofenol	10	9	28	27	12	14	35	32	18	18	34	33	galben pal
10	*p*-Nitrofenol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	4	galben intens
11	β–Naftol	65	63	74	73	63	63	77	77	69	70	78	78	mov cărămiziu

E - etalon

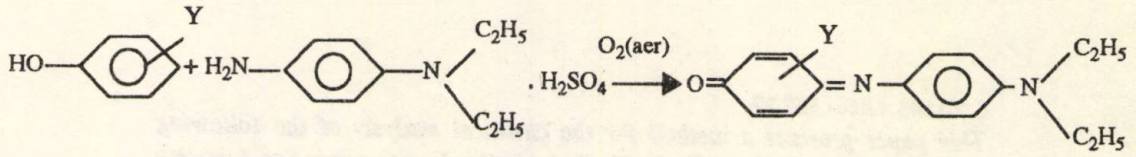
A - amestec

Pe plăcile cromatografice s-au aplicat cu micropipete Brand, volume de 2 µl soluţii 0,1% în apă de fenoli individuali (soluţii standard), respectiv de fenoli în amestec. Plăcile cromatografice developate s-au pulverizat cu un amestec proaspăt soluţie 1,5% CD-1: soluţie 2% Na_2CO_3 (1:1), care permite vizualizarea fenolilor în culori caracteristice.

Rezultate şi discuţii

La 5 min după pulverizare cu reactivul de vizualizare, fenolii apar ca spoturi colorate pe fondul alb al plăcii. Datele experimentale sunt trecute în tabelul 1. Fiecare compus fenolic vizualizat are o culoare caracteristică, datorată reacţiei de cuplare, în mediu alcalin, cu reactivul CD-1, în prezenţa oxigenului atmosferic ca agent oxidant. Reacţia este analoagă procesului fotografic color [21].

Principiul metodei are la bază reacţia:



compus fenolic — 4-(N,N-dietilenamino) anilină (CD-1) — colorant de tip cianozometinic

Culorile diferite ale compuşilor fenolici se datorează naturii şi poziţiei grupărilor grefate pe nucleul fenolic supus analizei.

Datele din tabelul 1 arată o separare bună a fenolilor în toate variantele de lucru. Cele mai bune rezultate s-au obţinut în cazul folosirii silicagelului *R* în amestec cu 10% $Na_6H_2[SiW_{11}O_{39}]$.aq., ca fază staţionară şi un amestec benzen-dietilamină (7:3), ca fază mobilă.

Concluzii

Metoda de lucru care foloseşte ca fază staţionară silicagel *R*, silicagel *R* în amestec cu 10% $K_6H[PMo_{11}O_{39}]$.aq. sau 10% $Na_6H_2[SiW_{11}O_{39}]$.aq., ca fază mobilă un amestec benzen - dietilamină (4:1 sau 7:3) şi ca reactiv de vizualizare un amestec proaspăt de soluţie 1,5% CD-1: soluţie 2% Na_2CO_3 (1:1), permite separarea şi identificarea compuşilor fenolici studiaţi la limita de detecţie 0,01-1 µg/spot. Metoda poate fi aplicată la analiza cantitativă "in situ".

Bibliografie

1. WAGNER, G., Pharmazie, **48**, 1954, p. 3637
2. SEEBOTH, H., Chem. Tech., Berlin, **10**, 1955, p. 302
3. SEEBOTH, H., Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, **5**, 1963, p. 693
4. IBRAHIM, R.K., J. Chromatogr., **42**, 1969, p. 544
5. GAENSHIRT, H. şi MORIANZ, K., Arch. Pharm., **293**, 1960, p. 1065
6. HAUB, H.G. şi KAEMMERER, H., J. Chromatogr., **11**, 1963, p. 487
7. WAKSMUNDZKI, A. şi ROZYLO, J., Chem. Anal., Varşovia, **14**, 1969, p. 1217
8. NAFF, M.B. şi NAFF, A.S., J. Chem. Educ., **40**, 1963, p. 534
9. PASTUSKA, G., Z. Anal. Chem., **179**, 1961, p. 355
10. PASTUSKA, G. şi PETROWITZ, H.J., Chem. Ztg., **86**, 1962, p. 311
11. THIELEMANN, H., Z. Chem., **12**, 1972, p. 223
12. THIELEMANN, H., Mikrochim. Acta., 1972, p. 672
13. THIELEMANN, H., Mikrochim. Acta., 1972, p. 718
14. SRIVASTOVA, S.P. şi CHANHAN, L.S., J. Liquid Chromatogr., **5**, 1982, p. 1081
15. SHERMA, J. şi SLECKMAN, B.P., J. High Resol. Chrom., **4**, 1981, p. 557
16. MĂRUŢOIU, C., GOCAN, S., SÂRBU, C., BODOGA, P. şi BĂDESCU, M., Mat. Plast., **25**, 1988, p. 16
17. BURYAN, P., MITERA, J., KUBELKA, V. şi MAKAC, J., Chem. Listy, **73**, 1979, p. 161
18. BAJAJ, K.L. şi ARORA, Y.K., J. Chromatogr., **196**, 1980, p. 309
19. MĂRUŢOIU, C., COMAN, V., PĂTRUŢ, A., ROMAN, L. şi GÂNSCĂ, A., J. Planar Chromatogr., **3**, 1990, p. 435
20. SÂRBU, C. şi MĂRUŢOIU, C., Brevet RO, 1982, 79818
21. DAVIDKOVA, P., J. Inf. Rec. Mater., **16**, 1988, p. 121

Intrat în redacţie: 9.II.1995

HOREA I. NAŞCU
DOREL I. COMŞULEA

O aplicaţie a spectrometriei prin fluorescenţă de raze X (FRX) în analiza chimică a aluminosilicaţilor

C.Z.: 543.42:661.862.27

This paper presents a method for the chemical analysis of the following elements: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe by X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) of abrasive products with ceramic binders. The sampling, melting with fluxes, the calibration based on international and indigenous standards, as well as the comparison of XRF with wet chemical analysis have been described. The method assures a residual standard deviation of maximum 0.4% per element. As compared with wet chemical analysis the proposed method has the advantage of a reduced analysis time, i.e. 35-40 minutes.

Analiza chimică prin fluorescenţă de raze X (FRX) a devenit în zilele noastre o metodă uzuală, ce îmbină exactitatea ridicată, viteza şi flexibilitatea cu preţul de cost coborât, atunci când este aplicată în analiza chimică a unui număr mare de probe. Astfel din anii '60 metoda FRX a devenit un concurent serios pentru metodele chimice "umede", mai ales în analiza silicaţilor şi în special pentru anumite elemente, respectiv domenii de concentraţie [1]. Pentru materiale ceramice, inclusiv refractare, metoda a devenit în anii '80 o metodă standard [2, 3].

Utilizarea cu succes a FRX în analizele amintite a fost posibilă doar în ultimele două decade, în urma folosirii tehnicilor de topire cu fondanţi şi prin utilizarea în cadrul instrumentaţiei de cristale analizoare de sensibilitate adecvată determinării elementelor uşoare, cum ar fi sodiul sau magneziul [3]. În calitate de fondanţi se recomandă: $Na_2B_4O_7$ [4], când evident Na se analizează separat, $Li_2B_4O_7$ [5] sau diverse amestecuri $LiBO_2$-$Li_2B_4O_7$ [6]. În ultimul caz se recomandă un exces de $LiBO_2$ pentru materiale cu un conţinut ridicat de oxizi acizi, respectiv un exces de $Li_2B_4O_7$ pentru cazul când acestea au un conţinut preponderent de oxizi bazici [3, 6]. S-au propus şi amestecuri "universale" aplicabile pentru o diversitate mai largă de materiale silico-aluminoase, cum ar fi de exemplu, amestecurile: $LiBO_2$-$Li_2B_4O_7$ 1:4 [6] sau $LiBO_2$-Na_2O_2 [7] ultimul prezentând dezavantajul unei absorbţii pronunţate a radiaţiilor.

În dorinţa de a contribui la modernizarea metodicii de analiză chimică în industria materialelor abrazive şi refractare din România, în lucrarea de faţă s-au sintetizat rezultatele obţinute prin aplicarea în practică a metodei FRX, avându-se drept scop: scurtarea timpului de analiză, păstrându-se pe cât posibil nealterată exactitatea şi precizia rezultatelor. Metoda descrisă a avut destinaţia de a realiza analiza chimică rapidă şi controlul tehnologic pe flux a unei game diverse de materiale silico-aluminoase naturale (bentonită, talc, feldspat etc) sau sintetice (lianţi ceramici), precum şi a amestecurilor rezultate în produsele abrazive finite.

Alegerea metodei prin topire, deşi mai laborioasă decât ceea ce folosesc probele din pulberi presate, s-a realizat pe motivul că aceasta reduce la minim efectul de matrice şi dă posibilitatea utilizării etaloanelor sintetice.

Conf.dr.chim. HOREA I. NAŞCU, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca; fiz. DOREL I. COMŞULEA, S.C. Carbochim S.A., Cluj-Napoca

Aparatura şi materialele folosite

S-a utilizat un spectrometru FRX de tip CPM-18 (fabricat în fosta URSS), echipat cu 12 canale şi cuplat cu un calculator CM-1 (fabricat tot în fosta URSS), precum şi anexele acestuia: display-ul VTA 2000.31, unitatea de disc magnetic CM 5400, cititorul de bandă perforată FS 1501, perforatorul de bandă PL-150.M şi imprimanta DZM 180. Calculatorul a fost prevăzut de furnizor cu programele de prelucrare a datelor sau de efectuare a analizelor "MET" şi "DELTA".

Pregătirea probelor s-a făcut prin topire cu fondanţi utilizând în acest scop un arzător de tip Bunsen cu amestec metan-aer comprimat, astfel încât se realizează la topirea probei o temperatură de 900-1000°C.

Topirea probei s-a făcut în creuzete din aliaj Pt-Au (5% Au) prevăzute cu capace din Pt-Rh. Topitura s-a turnat în cochilii (confecţionate din tablă din aliaj Pt-Au ambutisată) de formă tronconică cu baza mică, având diametrul de 40 mm şi adâncimea de 3-4 mm. Suportul creuzetelor în timpul topirii a fost confecţionat dintr-un material ceramic refractar (model Institutul de Chimie Cluj, Laborator FRX). Materialul refractar pentru creuzetele-suport a fost pus la dispoziţie de Institutul de Cercetări Miniere Cluj.

Cântăririle s-au efectuat la o balanţă analitică având o precizie de $\pm 10^{-4}$ g ("Balanţa", Sibiu). S-au utilizat următoarele substanţe şi materiale:

- tetraboratul de litiu, anhidru pur spectral (E. Merch, R.F. Germania);
- metaboratul de litiu, cristalin, pur spectral (Reactivul, Bucureşti);
- materiale de referinţă certificate ca standarde spectroscopice (Cat No. 534, martie 1984, Bureau of Analysed Samples. Ltd., Newham Hall, England, TS 8 9EA) din categoria materialelor ceramice, minerale şi cimenturi, având indicativele BCS-CRM numerele: 269, 315, 375 şi 376. De asemenea, s-au utilizat şi cinci probe de produse silico-aluminoase certificate de Institutul de Cercetări Miniere Cluj.

Modul de lucru:

Pregătirea probelor

Proba etalon sau cea pentru analiză (având o granulaţie mai mică de 0,2 mm) redusă prin metoda cuartării (metoda sferturilor) la 15-20 g se usucă la 105-110°C timp de o oră. Dacă proba este de granulaţie mai mare de 0,2 mm, cantitatea respectivă se supune măcinării în mojar de agat sau carbură de wolfram, până la trecerea integrală prin sita cu ochiuri de 0,1 mm. Cantitatea respectivă, redusă în continuare prin metoda sferturilor la cantităţi de ordinul a 5-10 g, serveşte pentru cântărirea a două cantităţi de 1 g pentru determinarea pierderilor la calcinare şi a altor două cantităţi, tot a câte 1 g, pentru topirea cu fondanţi. Ultimele două probe se cântăresc pe hârtie lucioasă. Se cântăreşte apoi fondantul, câte 5 g (3 g metaborat de litiu şi 2 g tetraborat de litiu), la care se mai adaugă o cantitate de fondanţi, în grame, egală cu pierderea la calcinare.

În creuzetul de Pt-Au, se introduce circa jumătate din fondantul necesar, se adaugă 1 g din probă şi apoi restul cantităţii de fondant. Creuzetul, acoperit cu capac, se pune în suportul refractar. Se începe încălzirea şi, până se topeşte fondantul, flacăra becului trebuie să fie moderată la început pentru a nu determina pierderi de material prin degajare bruscă de gaze (timp de 4-5 min). Apoi flacăra se intensifică până la temperatura de lucru. În timpul procesului de topire, la intervale de 5-6 min, creuzetul cu topitură se agită, prin mişcări rotative, deasupra flăcării pentru grăbirea topirii şi eliminarea cât mai completă a bulelor de gaze. Topirea probei durează circa 25-30 min. La temperatura topirii probei, se încălzeşte cochilia din Pt-Au la roşu, fie deasupra creuzetului în care se află proba, fie la o altă sursă de căldură. Cochila se pune peste o altă cochilie din Pt-Au şi se toarnă repede topitura din creuzet. Pentru uniformizarea dispunerii topiturii în formă, aceasta se prinde cu un cleşte şi printr-o înclinare moderată se asigură umplerea uniformă a cochilei. Dacă în pastila obţinută în urma turnării se observă totuşi bule de gaz, se retopeşte proba. În timpul răcirii topiturii în formă, materialul contractându-se, începe să se dezlipească de metalul cochiliei, începând de la margini. Când această dezlipire se apropie de mijlocul "pastilei" obţinute, cochilia prinsă cu un cleşte se loveşte uşor de suport, pentru a se forţa desprinderea. Altfel există pericolul fisurării pastilei.

Sunt necesare, de asemenea, câteva precizări:

- suprafaţa interioară a cochiliei trebuie să fie cât mai lucioasă pentru a se asigura atât o desprindere uşoară, cât şi o suprafaţă fără rugozităţi a pastilei.
- din timp în timp, planeitatea fundului cochiliei trebuie asigurată prin presare cu ajutorul unui poanson plan, deoarece după circa 20-30 de turnări acesta se bombează.
- în cazul în care se observă că rămân lipite resturi de topitură pe suprafaţa de turnare din cochilie, aceasta se va spăla prin fierbere cu acid clorhidric 1:1 într-un pahar Berzelius.

După desprinderea pastilei şi răcirea le temperatura camerei, aceasta se poate supune măsurătorilor cu spectrometru.

Parametrii de lucru ai spectrometrului FRX

Tubul, care produce radiaţiile X primare, de tip B HV-13, lucrează la un curent de 70 mA şi o tensiune de 25 kV. Timpul de expunere a probelor a fost de 3x100 s (se fac câte 3 citiri ale aceleiaşi probe) din cauza elementelor uşoare Na, Mg, Al, pentru care precizia este mai mică datorită performanţelor aparatului. Restul parametrilor aparaturii sunt cei stabiliţi de producătorul instrumentului la montaj şi punere în funcţiune. Temperatura de lucru a camerei în care au fost păstrate probele şi s-au făcut măsurătorile a fost de 20±2°C, pe tot parcursul determinărilor.

Calibrarea

Lungimile de undă ale liniilor K fixate la monocromatorii spectrometrului au fost următoarele: Na: 11,909 Å; Mg: 9,889 Å; Al: 8,339 Å; Si: 7,126 Å; K: 3,742 Å; Ca: 3,360 Å; Ti: 2,750 Å; Fe: 1,937 Å.

Compoziţiile chimice ale etaloanelor utilizate, sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A ETALOANELOR UTILIZATE

Etalon	Indicativ	Na_2O, %	MgO, %	Al_2O_3, %	SiO_2, %	K_2O, %	CaO, %	TiO_2, %	Fe_2O_3, %	PC, %
1	269	0,36	0,93	33,9	56,7	2,62	0,22	1,48	3,11	-
2	315	0,13	0,57	42,4	50,02	0,52	0,34	1,23	3,01	-
3	375	10,4	0,001	19,8	67,1	0,79	0,89	0,38	0,12	-
4	376	2,38	0,001	17,7	67,10	11,20	0,54	0,02	0,10	-
5	375+314	5,22	0,025	10,28	81,65	0,44	1,35	0,28	0,33	-
6	375+314	6,61	0,001	18,75	67,10	5,99	0,71	0,20	0,11	-
7	M7	2,42	2,19	14,20	72,24	0,85	1,29	0,17	1,59	5,08
8	M8	1,52	0,25	14,87	74,36	3,51	0,98	0,07	1,06	3,27
9	M9	0,96	1,78	28,88	54,77	2,25	0,98	0,60	1,16	8,44
10	M10	0,72	1,56	23,63	61,57	1,61	1,28	0,63	1,70	7,33
11	M11	0,26	0,05	37,26	47,02	1,30	0,31	0,14	0,95	12,66

S-a lucrat cu intensităţi relative. Pentru toate elementele ecuaţiile s-au stabilit prin utilizarea programului "Delta", rezultând coeficienţii de calibrare utilizaţi pentru efectuarea analizelor chimice automat cu ajutorul calculatorului.

Programul permite prelucrarea datelor de măsurători, adică preia numărul de impulsuri de la canalele spectrometrului, determină pe baza acestora, în etapa de calibrare, parametrii ecuaţiilor curbelor intensitate-concentraţie (cu alte cuvinte determină coeficienţii de calibrare), iar în cea de analiză calculează compoziţia pe elemente în proba supusă analizei. Cu programul amintit se pot realiza atât regresii multiple, cât şi corecţii teoretice şi, opţional, se asigură tipărirea coeficienţilor de calibrare, respectiv a rezultatelor analizei. Pentru această lucrare s-a utilizat, din program, o ecuaţie de regresie de forma:

$$C_i = a + \sum_{j=1}^{n} a_{ij} I_j + I_i \sum_{j=1}^{n} a_{ij} I_j + I_p \sum_{j=1}^{n} a_{pj} I_j$$

unde:

C_i - este concentraţia elementului de determinat ;

a, a_j, a_{ij}, a_{pj} - coeficienţi determinaţi pe bază de probe etalon (de compoziţie cunoscută);

I_j - intensităţi măsurate;

I_p - intensitatea radiaţiei împrăştiate sau orice altă linie;

I_j - intensitatea tuturor liniilor măsurate (inclusiv I_i şi I_p).

Pentru evaluarea erorilor analitice s-a utilizat împrăştierea (dispersia de selecţie) reziduală a rezultatelor:

$$R_c^2 = \frac{\sum_n (c_{chim} - c_{calc})^2}{n-p}$$

unde:

c_{chim} - este concentraţia elementului de analizat obţinută prin analiză chimică;

c_{calc} - este concentraţia aceluiaşi element obţinut cu ajutorul curbei de calibrare;

n - numărul etaloanelor;

p - numărul de coeficienţi utilizaţi în ecuaţia de regresie.

Datele obţinute în etapa de calibrare sunt prezentate în tabelul 2 împreună cu derivaţiile standard reziduale, R_c, şi sunt rezultatul eliminării câtorva din etaloanele care provoacă abateri mari. Se observă că doar la Al şi Si se constată o influenţă reciprocă a elementelor. Sensul curburii este conform cu datele din literatură [8]. Se constată, de asemenea, că cele mai mari deviaţii se obţin în afară de Si (elementul major) la elementele: Al, Mg, Na şi Ca, dar nu depăşesc 0,4%. Cele mai mici abateri reziduale se constată la K, Ti şi Fe. Rezultatele sunt comparabile cu alte date publicate în literatură prin analiză FRX şi topire cu fondanţi [2, 3, 5].

Tabelul 2

ECUAŢIILE PENTRU FIECARE ELEMENT STABILITE PRIN APLICAREA PROGRAMULUI "DELTA" ŞI UTILIZAREA ETALOANELOR DIN TABELUL 1

Nr.	Element	Ecuaţia*	Abaterea medie pătratică de selecţie
1	Na	$-1{,}874+21{,}83\ I_{Na}$	0,102
2	Mg	$0{,}9453+9{,}627\ I_{Mg}$	0,102
3	Al	$1{,}133+98{,}41\ I_{Al} - 24{,}09\ I_{Al}.I_{Si}$	0,372
4	Si	$-3{,}58+95{,}14\ I_{Si} + 17{,}33\ I_{Al}.\ I_{Si}$	0,395
5	K	$-2{,}881 + 5{,}638\ I_K$	0,0613
6	Ca	$0{,}086 + 5{,}76\ I_{Ca}$	0,106
7	Ti	$0{,}0791 + 3{,}889\ I_{Ti}$	0,023
8	Fe	$-0{,}1447 + 3{,}565\ I_{Fe}$	0,019

* I reprezintă la fiecare element raportul dintre intensitatea măsurată pe canalul corespunzător al probei şi intensitatea măsurată pe acelaşi canal al unei probe de control (aceeaşi în toate cazurile)

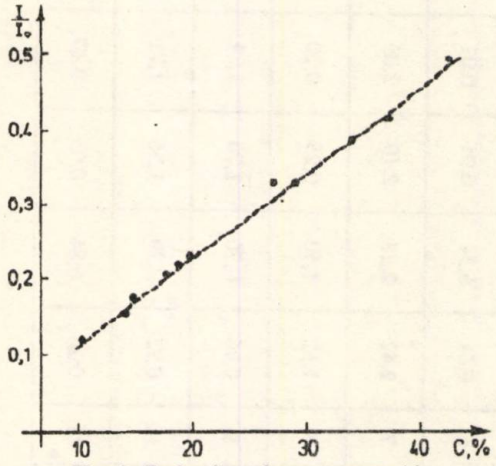


Fig. 1. Curba de etalonare pentru Al
• experimental; ----- curba de etalonare

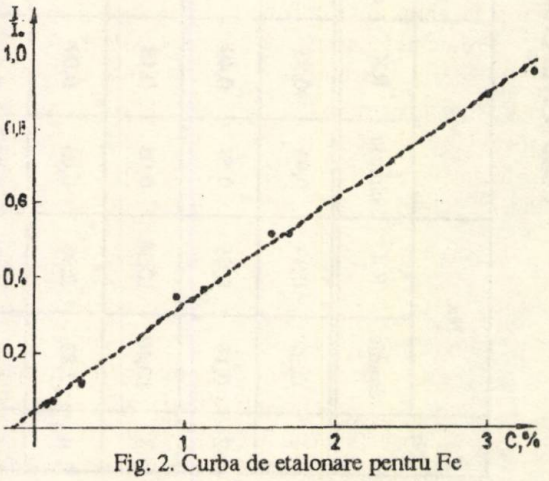


Fig. 2. Curba de etalonare pentru Fe
• experimental; ----- curba de etalonare

Tabelul 3

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ETALOANELOR PRIN ANALIZĂ "UMEDĂ" ȘI PRIN SPECTROMETRIE DE RAZE X (RX)

Nr	Na		Mg		Al		Si		K		Ca		Ti		Fe		Pierderi la calcinare
	chimic	RX	chimic	RX	chimic	RX	chimic	RX	chimic	RX	chimic	RX	chimic	RX	chimic	RX	
1	0,36	0,39	0,93	0,93	33,90	33,71	56,70	55,21	2,62	2,52	0,22	0,23	1,48	1,44	3,31	3,21	-
2	0,13	0,05	0,57	0,49	42,40	42,97	50,02	49,81	0,52	0,48	0,34	0,38	1,23	1,23	3,01	2,98	-
3	10,40	10,38	0,05	0,18	19,80	19,70	67,10	67,31	0,79	0,66	0,89	1,02	0,38	0,37	0,12	0,12	0,4
4	2,83	2,96	0,03	0,09	17,70	17,79	67,10	67,38	11,20	11,19	0,54	0,44	0,02	0,00	0,10	0,08	0,35
5	5,22	4,82	0,05	0,03	10,28	10,59	81,65	81,23	0,44	0,43	1,35	1,75	0,28	0,28	0,33	0,30	0,20
6	6,61	6,34	0,04	0,01	18,75	18,91	67,10	66,71	5,99	6,02	0,71	0,72	0,20	0,17	0,11	0,10	0,38
7	2,42	2,27	2,19	2,03	14,20	13,62	72,24	69,49	0,58	0,90	1,29	1,30	0,17	0,24	1,59	1,69	5,08
8	1,52	1,50	0,25	0,20	14,89	14,80	74,36	76,43	3,51	3,52	0,98	0,77	0,07	0,06	1,06	1,07	3,27
9	0,96	0,70	1,70	1,82	28,88	28,94	54,77	55,03	2,25	2,19	0,98	0,86	0,60	0,63	1,16	1,17	8,44
10	0,72	0,79	1,56	1,71	23,63	23,20	61,57	62,01	1,61	1,84	1,28	1,26	0,63	0,65	1,70	1,72	7,33
11	0,26	0,84	0,05	0,40	37,26	36,88	47,02	46,71	1,30	1,39	0,31	0,40	0,14	0,14	0,95	1,11	12,66

Tabelul 4

COMPOZIȚIA UNOR CAOLINE
STABILITĂ PE CALE CHIMICĂ ȘI PRIN ANALIZA FRX (RX)

Component	Laborator de analiză	Rezultate obținute pe probe de caolin spălat, în zile diferite				
		25.04	26.04	27.04	28.04	29.04
Na_2O	1	0,87	0,50	0,87	1,74	0,87
	2	0,45	0,51	0,78	0,73	0,83
	3	0,64	0,70	0,74	0,72	0,72
	RX	0,10	0,20	0,20	0,10	0,10
MgO	1	2,20	2,22	2,18	2,22	2,40
	2	1,10	1,13	1,13	1,55	0,75
	3	1,75	1,62	2,05	2,02	2,15
	RX	1,36	1,60	1,60	1,66	1,81
Al_2O_3	1	30,10	30,64	29,29	29,29	29,08
	2	30,04	30,09	30,43	29,40	29,50
	3	30,31	30,07	29,98	29,77	29,89
	RX	29,70	29,70	29,65	28,80	28,80
SiO_2	1	51,58	50,68	51,70	50,84	51,26
	2	53,23	53,06	53,00	53,86	53,97
	3	54,11	53,91	53,43	54,02	53,29
	RX	53,11	52,40	52,45	53,06	53,10
K_2O	1	1,05	1,16	1,57	2,10	1,57
	2	1,05	0,80	1,56	1,37	1,66
	3	1,70	1,99	2,05	2,08	1,95
	RX	1,70	2,10	2,20	2,20	2,15
CaO	1	1,10	1,36	1,35	1,34	1,66
	2	2,05	2,13	2,14	1,88	1,84
	3	0,73	0,66	0,66	0,63	0,80
	RX	0,43	0,42	0,44	0,46	0,52
TiO_2	1	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-
	3	0,54	0,62	0,56	0,54	0,62
	RX	0,50	0,50	0,50	0,52	0,60
Fe_2O_3	1	1,90	1,96	2,08	1,92	1,98
	2	1,05	1,13	0,88	0,85	0,99
	3	0,90	0,90	0,97	1,05	1,00
	RX	1,06	1,11	1,19	1,25	1,20
P.C.	1	9,16	9,26	8,46	8,28	9,87
	2	9,92	10,04	10,17	10,00	10,38
	3	9,51	9,33	9,51	9,20	9,57
	RX	9,92	10,40	10,17	10,00	10,38

În figurile 1 și 2 sunt prezentate graficele concentrațiilor în funcție de intensități relative pentru două elemente unul ușor, Al, și unul greu, Fe. Punctele figurate corespund etaloanelor, iar curbele sunt reprezentarea grafică a ecuațiilor corespunzătoare din tabelul 2, pentru aceleași elemente.

Tabelul 5

ABATERILE STANDARD DE SELECȚIE ȘI REPRODUCTIBILITĂȚILE OBȚINUTE PENTRU UNA DIN PROBELE DIN DOMENIUL STUDIAT (PROBA 6) PRIN 30 DE DETERMINĂRI REPETATE (n=30)

Element	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
Compoziție medie (chimic) $(\overline{x})$	6,61	0,04	18,75	67,1	5,99	0,71	0,20	0,11
Abatere standard de selecție a unei determinări (s)	0,172	0,040	0,102	0,895	0,0459	0,0134	0,0001	0,0121
Abatere standard de selecție a mediei $\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)$	0,032	0,0073	0,0196	0,183	0,0084	0,0024	0,0001	0,0023
Reproductibilitate, % $s \cdot \frac{100}{\overline{x}\sqrt{n}}$	0,45	12	0,11	0,27	0,12	0,34	0,05	2,1

Pentru stabilirea ecuațiilor s-au eliminat, utilizând calculatorul, pe baza diferențelor constatate următoarele etaloane: la Na - numerele 8 și 11; la Mg - numerele 3, 4 și 11; la Al - numerele 7 și 11; la Si - numerele 1, 3, 7 și 8; la K - numărul 10; la Ca - 5, 8, 9, 10 și 11; la Ti - numărul 7 iar la Fe - numărul 11. Se constată că etaloanele internaționale se găsesc pe curbele de etaloane selecționate de autori. Majoritatea probelor etalon care nu au corespuns cu curbele de etalonare sunt analizate în țară. Excepțiile de la Mg, Ca și Si probabil că se datorează aparaturii sau a pregătirii defectuoase a probelor.

Rezultate și discuții

Metoda de lucru descrisă s-a verificat în două moduri. În primul rând s-a verificat corectitudinea stabilirii formei ecuațiilor. Pentru aceasta s-au determinat concentrațiile chimice ale etaloanelor. Valorile obținute sunt date în tabelul 3, comparativ cu cele obținute prin FRX.

Al doilea mod de verificare a constat în încercarea de a se compara rezultatele analizelor efectuate prin FRX cu analizele chimice "umede" executate de trei laboratoare diferite, pe un număr de 5 probe. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4. Se constată, din păcate, erori sistematice între concentrațiile determinate de cele trei laboratoare, cu mențiunea că rezultatele obținute prin spectrometrie de FRX se apropie sistematic de analizele laboratorului nr. 3.

Diferențele constatate între rezultatele obținute prin FRX și cele chimice sunt cauzate, după părerea autorilor, de inexactități în executarea analizelor umede. Se susține afirmația prin rezultatele obținute pe probele foarte precis cunoscute, prezentate în tabelul 3.

De asemenea, reproductibilitatea determinărilor a fost verificată prin repetarea de 30 ori a aceleiași probe obținându-se, pe elemente, abaterile standard de selecție și reproductibilitățile din tabelul 5.

Cele mai slabe reproductibilități se obțin în cazul elementelor Mg și Fe, care sunt conținute în cele mai coborâte concentrații. Se remarcă, totodată, reproductibilitățile foarte bune la Al, K și mai ales la Ti, ultimul având o concentrație mică (sub 1%) totuși cu mult mai ridicată decât la Mg sau Fe.

Concluzii

Metoda propusă prezintă avantajele unei analize rapide și reproductibile pentru majoritatea elementelor de interes practic în analiza materiilor prime și a produșilor intermediari întâlniți în tehnologia industrială a materialelor abrazive cu lianți ceramici. Metoda necesită etaloane extrem de precis cunoscute și verificate, care sunt scumpe. Atât reproductibilitatea, cât și erorile analizelor diferă de la element la element, dar rezultatele obținute nu se deosebesc semnificativ de metodele chimice "umede", la aceleași domenii de concentrații.

Cu dotarea tehnică, materială și posibilitățile unui laborator de întreprindere s-a reușit să se

elaboreze metoda descrisă. Rezultatele obţinute, în ceea ce priveşte precizia metodei elaborate, comparativ cu metodele "umede" utilizate sunt apropiate şi comparabile cu alte metode similare propuse în literatură utilizând metoda analizei prin FRX şi topire cu fondanţi ai probei [2, 3, 5].

Pentru o riguroasă comparare a celor două metode: FRX şi chimică, în ceea ce priveşte precizia, de exemplu, autorii nu au avut la dispoziţie date statistice pentru metodele "umede" de genul celor prezentate cu metoda de analiză prin FRX.

Durata unei analize prin FRX, de circa 35-40 min pentru o probă faţă de 3-4 zile prin metoda umedă justifică aplicarea metodei prin FRX. Utilizarea unui aparat pentru topirea probelor cu curenţi de înaltă frecvenţă ar scurta durata analizei prin reducerea timpului de topire al probei la 3-4 min.

În prezent, metoda elaborată se utilizează în controlul tehnologic la S.C. "Carbochim" S.A., Cluj-Napoca, de circa 2 ani cu efecte benefice privind disciplina tehnologică, recepţia operativă a materiilor prime, controlul operativ al fabricării lianţilor ceramici şi depistarea unor defecte ale produselor fabricate.

Bibliografie

1.BAIRD, A.K., Adv. X Ray Anal, **11**, 1967, p. 114
2. BEITZ, L., MULLER, L. şi PLESCH, R., Siemens Analytical Application Note nr. 194; Ord. No. F 632/110.101
3. OLIVER, GR.J., Inter. Ceram., **30**, nr. 2, 1981, p. 110
4. PRUMBAUN, R., Giesserei, **65**, nr. 18, 1978, p. 486; Chem. Abstr., **89**, 190417 z
5. BEITZ, L., MÜLLE, E. şi PLESCH, R., Siemens Analytical Application Note nr. 154; Ord. nr. E 362/085-101
6. BENNETT, H. şi OLIVER, G.J., Analyst, Londra, **101**, 1976, p. 803; Chem. Abstr., **86**, 94772 d
7. YOSHIDA, Y. şi KANJI, I., Bunseki Kagaku, 179, **28**, nr. 12, p. 733; Chem. Abstr., **92**, 121095 t
8. BERTIN, P., Principles and Applications of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York, 1975, p. 512

Intrat în redacţie: 6.X.1992

A luat fiinţă cu statut juridic legal:

Societatea Română de Spectrometrie de Masă

Scopul societăţii este răspândirea cunoştinţelor şi informaţiilor din domeniul spectrometriei de masă.

Sediul societăţii este situat în incinta Institutului de Tehnologie Izotopică şi Moleculară, str. Donath, 65 - 103, tel.(64) 184 037.

Consiliul: **preşedinte: dr. D. Ioanoviciu**
vicepreşedinte: dr. N. Palibroda
secretar: dr. D. Ursu
membri: dr. S. Cuna, dr. A. Pamula
cenzori: ing. Cl. Fătu, dl. P. Berdea

GHERGHINA TUDORACHE
MARIA ILEANA IONIȚĂ

Epurarea recuperativă a apelor reziduale rezultate din procesele de nichelare prin schimb ionic

C.Z.: 628.54

The present paper has studied the possibility of recoverable purification of waste waters from nickel plating processes using ion exchanges. There were used strong acid cationites HR form; weak and strong basic anionites ROH form under dynamic conditions, determining the optimum working parameters for each phase of the purification process by ion exchange, reaching a purity degree over 93%

Apele reziduale cu conținut de metale grele nu pot fi evacuate direct în emisari, sau în rețeaua de canalizare orășenească, deoarece pun în pericol atât flora și fauna acvatică, cât și viața personalului de exploatare a rețelelor de canalizare, metalele grele fiind principalii impurificatori anorganici.

În prezent, se pune un accent deosebit pe epurarea recuperativă a acestor ape reziduale, urmărindu-se pe de o parte recuperarea metalelor grele impusă de epuizarea surselor naturale și a creșterii prețurilor, iar pe de altă parte recuperarea apei în procesul tehnologic respectiv, sau refolosirea în alte domenii.

Este posibil ca, în viitorul nu prea îndepărtat, conceptul "un impurificator constituie o potențială sursă de apă reziduală" să fie înlocuit cu altul "un impurificator constituie o sursă recuperabilă" [1, 2].

În literatura de specialitate sunt descrise mai multe procedee pentru epurarea recuperativă a apelor reziduale provenite din procesele de acoperiri metalice [3-5]. Procedeul ales, prin schimb ionic (schimb interfazic L-S), este mai puțin studiat și, pe baza cercetărilor efectuate, există posibilitatea stabilirii unei tehnici de lucru mai simple și mai economice aplicabilă la epurarea recuperativă a apelor reziduale cu conținut de metale grele [6-9].

Partea experimentală

Pentru determinările experimentale, s-a folosit o apă reziduală provenită de la spălarea pieselor metalice, după scoaterea din băile de nichelare. Principalele caracteristici fizice și chimice ale apei reziduale sunt prezentate în tabelul 1.

S-a lucrat în condiții dinamice, folosind rășini cationice în forma HR și rășini anionice în forma ROH. Din fiecare rășină s-au cântărit cantități egale, care au fost introduse în apă distilată și ținute 24 h pentru gonflare.

După aceea, s-au trecut în coloane de sticlă cu același diametru (ϕ 25; *L* 500). Rășinile cationice puternic acide (Vionit CS 3, Vionit CS 31, Vionit CS-3X4) au fost aduse în forma *HR*, prin tratare cu soluție HCl 5% și apoi spălate cu apă distilată până la neutru. Rășinile anionice slab bazice (Vionit AS 1, Vionit AS 11) și rășinile anionice puternic bazice (Vionit AT 14, Vionit AT 21) au fost aduse în forma *R*OH, prin tratare cu soluție NaOH 4% și apoi spălate cu apă distilată până la neutru.

Prin stratul de masă ionitică astfel pregătit s-a trecut apa reziduală cu conținut de Ni^{2+} (1,31 g/l) și cu un debit de 3 cm^3/min. Efluentul a fost colectat în fracțiuni de 50 ml, în fiecare fracțiune determinându-se cantitativ conținutul în Ni^{2+}, precum și aciditatea. Pe baza datelor obținute s-au trasat curbele de străpungere pentru rășinile cationice.

Conf. dr. ing. GHERGHINA TUDORACHE, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială; ing. MARIA ILEANA IONIȚĂ, S.C. Zecasin S.A. București

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICE ŞI CHIMICE ALE APEI REZIDUALE

Ni^{2+}, g/l	1,31
SO_4^{2-}, g/l	0,912
Cl^-, g/l	0,336
H_3BO_3, g/l	2,597
Aciditate, ml NaOH 1N/100 ml apă	14
*p*H	6
Aspect	limpede
Culoare	verde deschis
Conductibilitate, mS	5

Un alt aspect al studiului abordat a fost eluarea Ni^{2+} reţinut pe răşinile cationice, după faza de saturare, folosindu-se soluţie H_2SO_4 1M şi soluţie H_2SO_4 2M. Efluentul a fost colectat în fracţiuni de 15 ml, iar în fiecare fracţiune s-a determinat cantitativ Ni^{2+}. S-au reprezentat, în continuare, curbele de eluare şi variaţia gradului de eluare în funcţie de volumul efluentului.

Apa reziduală decationizată, în vederea îndepărtării acizilor minerali puternic disociaţi (HCl, H_2SO_4) a fost trecută prin coloane cu răşini anionice slab bazice (Vionit AS 1, Vionit AS11), cu un debit de 3 cm^3/min. Efluentul a fost colectat în fracţiuni de 100 ml, şi în fiecare fracţiune s-a determinat cantitativ conţinutul în SO_4^{2-}, respectiv Cl^-.

Pe baza datelor obţinute s-au reprezentat curbele de străpungere pentru anioniţii slab bazici. În vederea îndepărtării H_3BO_3, a fost necesar ca apa după etapa a doua de purificare, să fie trecută peste răşini anionice puternic bazice (Vionit AT14, Vionit AT21). Efluentul a fost colectat în fracţiuni de 50 ml. S-a determinat cantitativ H_3BO_3 în fiecare fracţiune şi s-au trasat curbele de străpungere corespunzătoare pentru anioniţii puternic bazici.

În paralel, pentru ultima fază a procesului de purificare prin schimb ionic, s-a determinat conductibilitatea electrică pentru fiecare fracţiune colectată şi s-a comparat cu conductibilitatea electrică măsurată pentru apa iniţială. S-a calculat gradul de epurare realizat şi s-a trasat graficul cu dependenţa grad de epurare în funcţie de volumul de efluent.

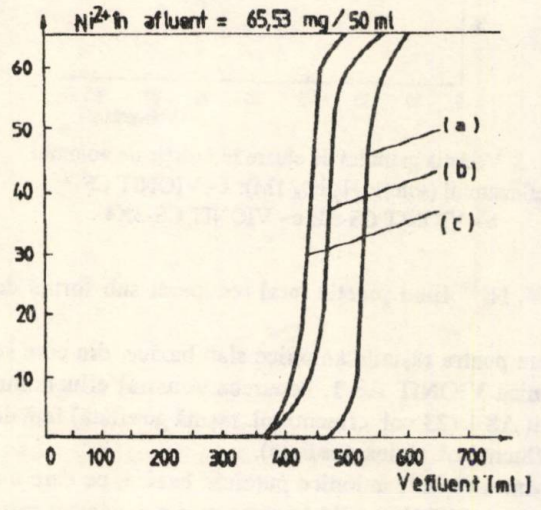


Fig. 1. Curbele de străpungere ale răşinilor:
a - VIONIT CS-3; b - VIONIT CS-31;
c - VIONIT CS-3X4

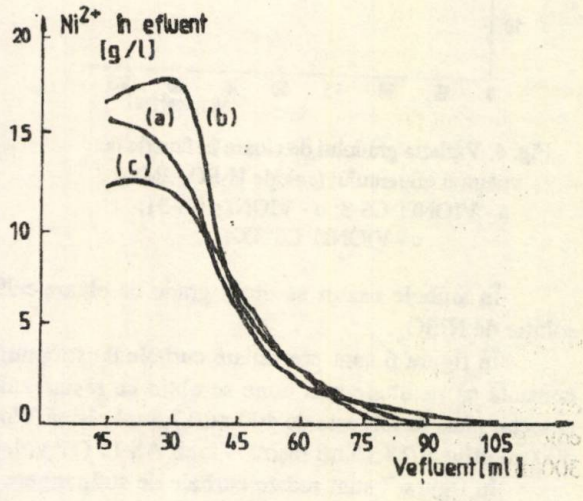


Fig. 2. Curbele de eluare cu soluţie H_2SO_4 2M:
a - VIONIT CS-3; b - VIONIT CS-31;
c - VIONIT CS-3X4

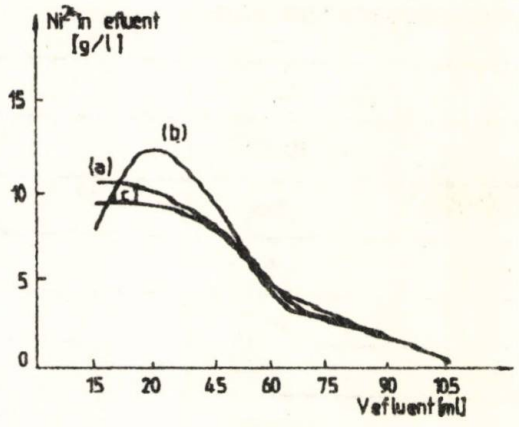


Fig. 3. Curbele de eluare cu soluție H_2SO_4 1M: a - VIONIT CS-3; b - VIONIT CS-31; c - VIONIT CS-3X4

Rezultate și discuții

În figura 1 sunt prezentate curbele de străpungere a rășinilor cationice, din care se constată că volumul efluenților colectați până la salt a fost de: 450 ml/12,15 ml rășină Vionit CS-3 (37 vol. apă/vol. de rășină gonflată), 350 ml/13,65 ml rășină Vionit CS-31 (26 vol. apă/vol. rășină gonflată) și 350 ml/ 14,5 ml rășină Vionit CS-3X4 (24 vol. apă/vol. de rășină), de unde rezultă că cel mai bine se comportă rășina VIONIT CS 3.

În figurile 2 și 3 sunt redate curbele de eluare a Ni^{2+}, reținut pe cele trei rășini cationice, folosindu-se ca agent de eluare, soluție H_2SO_4 2M (fig. 2) și soluție H_2SO_4 1M (fig. 3). Se observă că îndepărtarea Ni^{2+} reținut decurge mai bine cu soluție H_2SO_4 2M, deoarece volumul agentului de eluare este mai redus, iar concentrația fracțiunilor colectate în Ni^{2+} este mai mare.

În figurile 4 și 5 este reprezentată variația gradului de eluare a Ni^{2+}, în funcție de volumul efluentului utilizat (soluție H_2SO_4 2M și soluție H_2SO_4 1M).

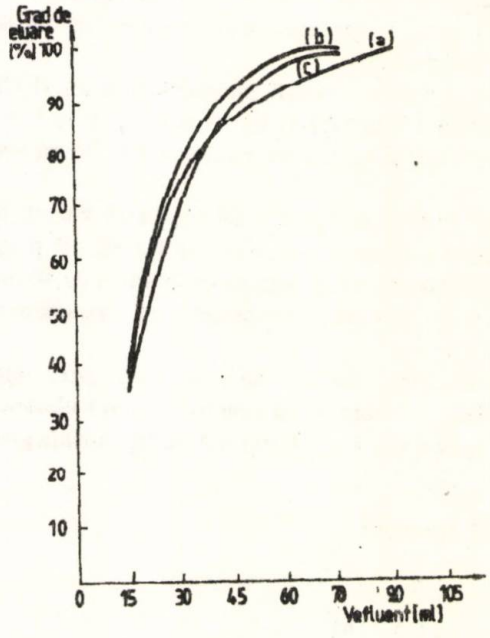


Fig. 4. Variația gradului de eluare în funcție de volumul efluentului (soluție H_2SO_4 2M): a - VIONIT CS-3; b - VIONIT CS-31; c - VIONIT CS-3X4

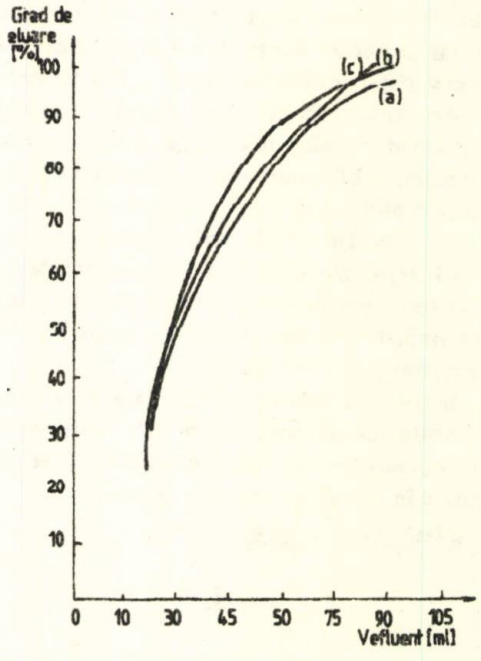


Fig. 5. Variația gradului de eluare în funcție de volumul efluentului (soluție H_2SO_4 1M): a - VIONIT CS-3; b - VIONIT CS-31; c - VIONIT CS-3X4

În ambele cazuri se obțin grade de eluare >99%, Ni^{2+} fiind practic total recuperat sub formă de soluție de $NiSO_4$.

În figura 6 sunt prezentate curbele de străpungere pentru rășinile anionice slab bazice, din care se constată că rezultate mai bune se obțin cu rășina anionică VIONIT AS 1, deoarece volumul efluentului colectat până la salt este de 400 ml/17,5 ml rășină Vionit AS 1 (23 vol. efluent/vol. rășină gonflată) față de 300 ml efluent/18,15 ml rășină Vionit AS 11 (17 vol. efluent/vol. rășină gonflată).

În figura 7 sunt redate curbele de străpungere pentru rășinile anionice puternic bazice, pe care s-a reținut H_3BO_3. Se observă că cel mai bine se comportă rășina VIONIT AT 14 pentru care s-a colectat până la străpungere 350 ml/18,2 ml rășină Vionit AT 14 (18 vol. efluent/vol. rășină gonflată) față de 250 ml/ 19,35 ml rășină Vionit AT 21 (13 vol. efluent/vol. rășină gonflată).

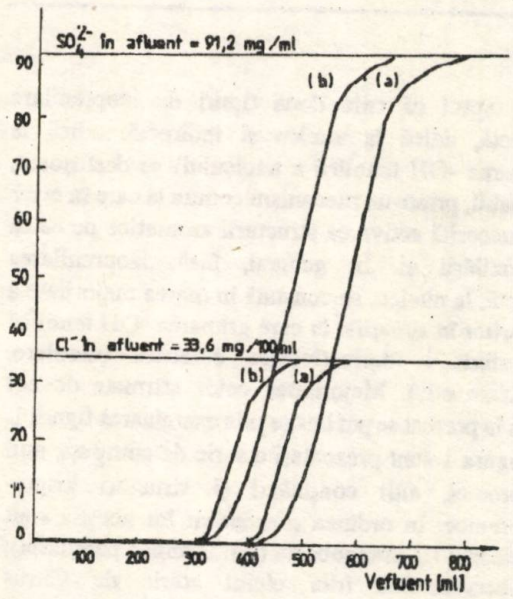


Fig. 6. Curbele de străpungere pentru rășinile:
a - VIONIT AS-1; b - VIONIT AS-11

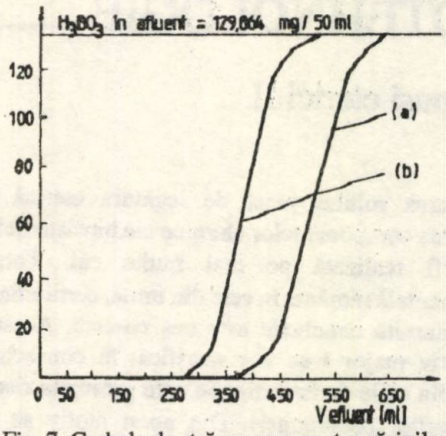


Fig. 7. Curbele de străpungere pentru rășinile:
a - VIONIT AT-14; b - VIONIT AT-21

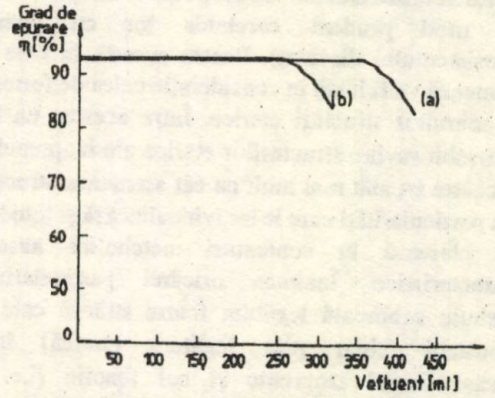


Fig. 8. Variația gradului de epurare în funcție de volumul efluentului: a - VIONIT AT-14;
b - VIONIT AT-21

În figura 8 este prezentată variația gradului de epurare în funcție de volumul efluentului, după a treia fază a procesului de schimb ionic. Se constată că în cazul rășinii Vionit AT 21, se atinge un grad de epurare de 93% până la străpungere, iar în cazul rășinii Vionit AT 14, gradul de epurare până la salt este de ~ 92%.

Concluzii

Determinările experimentale au avut ca scop epurarea recuperativă a apelor de spălare provenite din procesele de nichelare prin schimb ionic.

Nichelul, care este un principal poluant anorganic, poate fi reținut total până la străpungere, pe rășini cationice puternic acide de forma HR. Acizii minerali puternic disociați (HCl, H_2SO_4) se rețin pe anioniți slab bazici forma ROH, iar H_3BO_3 fiind un acid slab disociat se reține pe rășini anionice puternic bazice, forma ROH.

Eluarea Ni^{2+} reținut pe rășinile cationice se poate realiza cu soluții de H_2SO_4 2M, obținându-se soluții de $NiSO_4$, care se reutilizează în băile de nichelare sau se prelucrează prin concentrare-cristalizare în vederea obținerii sărurilor de Ni.

Gradul de epurare a apei după ultima etapă a procesului de schimb ionic, s-a apreciat în funcție de conductibilitatea electrică a apei inițiale și a apei purificate, atingând valori ~ 93%.

Bibliografie

1. KASAKA, YUKIO, KATO, TOSHIMASA, (Tokyo Metrop. Ind. Tech. Inst. Metrop. Ind. Tech. Inst. Tokyo, Japan 115), Jitsumu Hyomen Gijutsu, **34**, nr. 9, 1987, p. 342
2. HUANG, CHEINY HO, CHEN, A.C., (Chem. Dep., Soochov Univ. Taipei, Taiwan), Plat. Surf. Finish., **88**, nr. 3, 1993, p. 51
3. HARTINGER, L., Galvanotehnik, **61**, 1970, p. 541
4. PAPLAITIS, V., JAKUBAUSKIENE, LIET V., TSR Mosk.In.Akad. Dorb. Ser. B., nr. 1 E, 1989, p. 3
5. WOLTT, B., FROELICH, P., TSCHIKIN, GA. și KUSMINICHI, WA., Acta Hydrochim Hydrobiol, **18**, nr. 4, 1990, p. 479
6. DEJAK, M., Eco Tec. Ltd., Pickering, O.N. Can., Plat. Surf. Finish, **75**, nr. 41, 1988, p. 35
7. MAVROS, P., ZOUBOULIS, A.J. și LAZORIDIS, N.K., Eviren Technol., **11**, nr. 1, 1993, p. 83
8. WANG, WEN YWU, SHINE, DUEN MAW, Huascue, **50**, nr. 3, 1992, p. 181
9. TANG, HUIMIN, YANG, ZHIXIN (Tongji Univ. Shanghai, Peop. Rep. China), Huanjing Kexue, **6**, nr. 3, 1985, p. 39

Intrat în redacție: 20.XII.1994

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi eterici II

Înţelegerea rolului jucat de legătura eterică în realizarea componentelor chimice ale biosistemelor poate fi realizată pe mai multe căi. Totuşi fundamentală rămâne, în cele din urmă, certitudinea că o anumită concluzie este cea corectă. Acestui imperativ major i se vor sacrifica, în consecinţă multe din căile de investigaţie care presupun riscul prea multor presupuneri. Din acest motiv se va recurge în cele ce urmează la calea cea mai sigură, calea analizei datelor chimice cunoscute (încercând în mod prudent corelarea lor cu poziţia biosistemului discutat). Pentru aceasta în cele ce urmează va fi luată în consideraţie calea de formare a anumitor structuri eterice. Între acestea un loc deosebit revine structurilor eterice ale izoprenului. Aceasta cu atât mai mult cu cât asemenea structuri au particularităţi care le individualizează şi totodată le plasează în contexturi metabolice absolut caracteristice. Înaintea oricărei particularizări trebuie subliniată legătura foarte strânsă care se constată (chiar prin legătura eterică) între metabolismul izoprenic şi cel fenolic (i.e. al fenolilor mononucleari - adică al precursorilor ligninei). În natură sunt cunoscuţi foarte mulţi derivaţi aromatici ai izoprenului (şi ai di- şi trimerilor săi). În marea lor majoritate aceşti derivaţi aromatici au ca structuri de bază structura benzenică. Ceea ce este însă caracteristic acestor derivaţi izoprenici este faptul că ei sunt de două categorii: derivaţi eterici şi derivaţi aril-izoprenici. Deşi aparent cele două categorii au individualitatea lor, în realitate ele sunt cu mult mai înrudite decât par. Cheia acestei legături (pe care am putea-o numi ca fiind una genetică) rămâne atomul de oxigen, ambele categorii de compuşi izoprenici fiind legate de existenţa unei structuri fenolice mononucleare (care poate fi mono-, di-, tri sau chiar tetrahidroxilică). În acest sens facem observaţia că amplasamentul radicalului izoprenic (sau poliizoprenic) în raport cu gruparea -OH fenolică este întotdeauna în poziţia *orto* sau *para*. Cu alte cuvinte procesul izoprenilării unui nucleu aromatic este condiţionat de existenţa în acel nucleu a cel puţin unei grupări -OH fenolice. Prin urmare, deşi legată direct la structura aromatică, gruparea izoprenică necesită prezenţa funcţiunii fenolice -OH pentru a ajunge la stabilirea acestei legături. De asemenea, cel de al doilea caz nu mai necesită insistenţă. Ceea ce este în mod special de remarcat este faptul că cele două tipuri de izoprenilare (directă, adică la nucleu şi indirectă, adică la gruparea -OH fenolică a nucleului) se desfăşoară, probabil, printr-un mecanism comun şi care în orice caz necesită activarea structurii aromatice pe calea hidroxilării ei. În general, însă, izoprenilarea directă, la nucleu, se constată în marea majoritate a cazurilor în situaţiile în care gruparea -OH fenolică a suferit o derivativizare oarecare (metilare, ciclizare etc.). Majoritatea celor afirmate de noi până în prezent se pot ilustra prin examinarea figurii 1. În figura 1 sunt prezentaţi o serie de compuşi, unii izoprenici, alţii conţinând şi structuri kripto-izoprenice. În ordinea prezentării lor aceştia sunt următorii: (I)-prangobrină (din Prangos pabularia); (II)-bergamotină (din uleiul eteric de Citrus bergamia); (III)-izoimperatorină (din Prangos pabularia); (IV)-feroni-lactonă (din Feronia elephantum); (V)-marmeină (din Aegle marmelos); (VI)-umbeliprenina (din Angelica archrangelica); (VII)-todaculina, (VIII)-aculetina şi (IX)-todalolactonă (toate trei din Todalia aculeata); (X)-byak-angelicolul, (XI)-byak-angelicina şi (XII)-acidul i-byak-angelicoic (toate trei din Angelica glabra). Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă compuşii din această figură sunt în exclusivitate compuşi cu structură cumarinică sau kripto-cumarinică. Acest fapt însă nu trebuie să sugereze concluzia că izoprenilarea ar fi o trăsătură exclusivă a cumarinelor. Ea este prezentată la cumarine datorită faptului că acestea deţin poziţia de fosile biochimice, în sensul că la un moment dat s-a pus problema opţiunii între cumarine şi flavone. Primele nu au întrunit condiţiile de a fi alese, dar în acea etapă au dat naştere acestor compuşi hibrizi care sunt ei înşişi autentice fosile biochimice. Izoprenilarea însă este mult mai răspândită şi multe alte clase de compuşi fenolici mononucleari au beneficiat de serviciile acestei derivativizări. Să remarcăm însă în cazul acestor compuşi cumarinici faptul că ei sunt sintetizabili printr-o biosinteză acilonică de tipul C_3-C_2=C_2-C_2. De altfel repartiţia atomilor de oxigen este cea caracteristică acestui tip de sinteză. Să remarcăm pentru compuşii (I), (II) şi (III) faptul că ei conţin un nucleu benzenic reprezentând o structură de tip floroglucinic aflată în gradul III de evoluţie [1]. În ceea ce priveşte compuşii (I) şi (III), ambii eteri ai izoprenului şi totodată produşi de sinteză ai aceluiaşi taxon, se poate afirma că aceştia ar fi legaţi unul de altul printr-un proces genetic, respectiv compusul (III) provine din compusul (I) printr-un proces de oxidare.

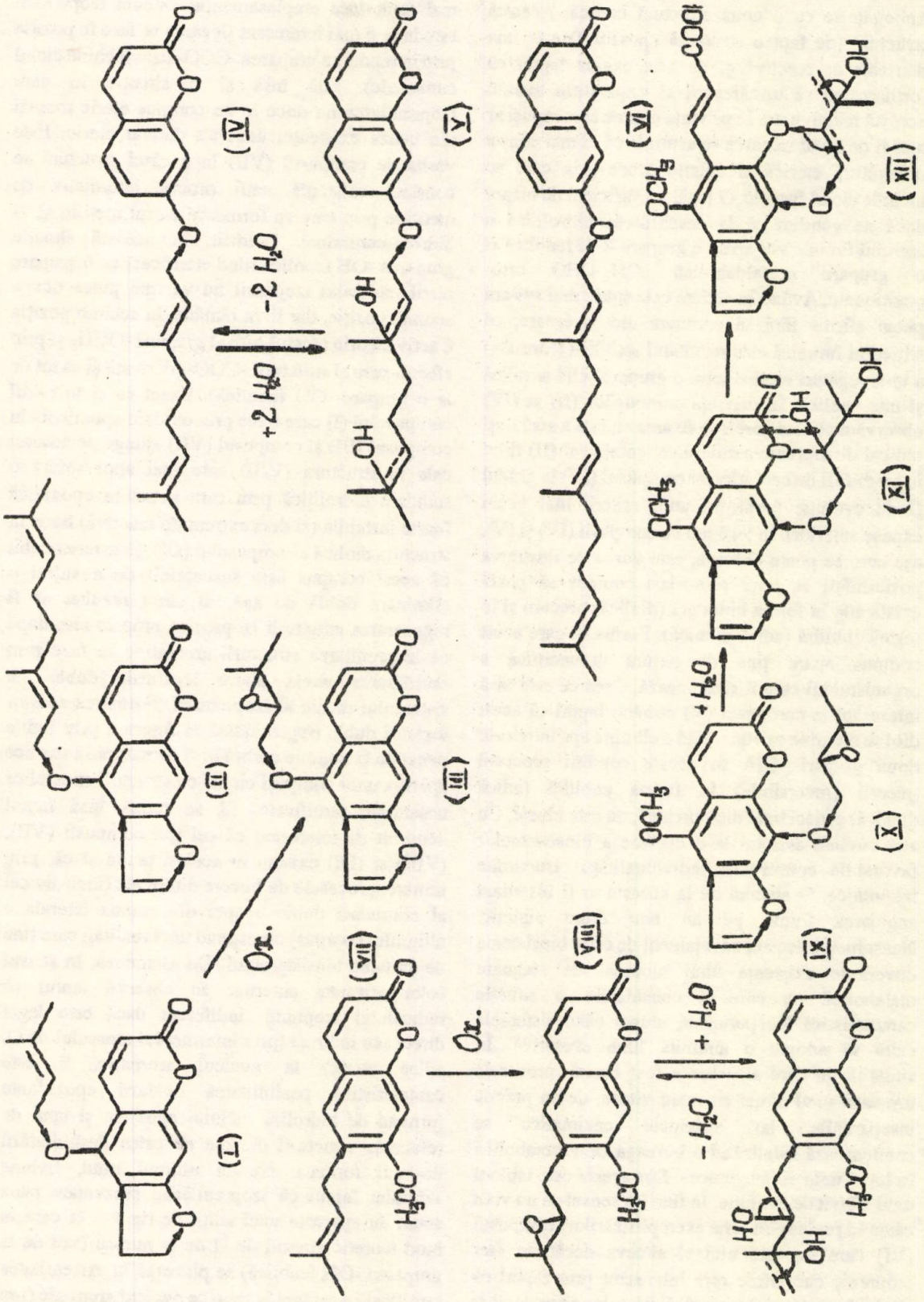


Fig. 1

În acest fel molecula compusului (III) se îmbogăţeşte cu o nouă structură eterică. Această structură (de fapt o structură epoxidică) este una deosebit de reactivă şi nu este exclus faptul că formarea ei să urmărească să exploateze tocmai această reactivitate. În privinţa celor trei compuşi ar mai fi de făcut remarca structurală că ei mai conţin o legătură eterică şi anume aceea prin care se închide ciclul furanic. O legătură suficient de bizară dacă ne gândim că la deschiderea hidrolitică a inelului furanic vor apare o grupare -OH fenolică şi o grupare acetaldehidică $-CH_2-CHO$ orto-poziţionate. Având în vedere cele spuse mai sus am putea afirma fără să comitem nici o eroare, că structura furanică este rezultatul stabilirii (formale) a unei legături eterice între o grupare -OH fenolică şi una enolică. În privinţa compuşilor (II) şi (IV) observăm că este vorba de fixarea eterică a aceluiaşi radical diizoprenic cumarinice, compusul (II) fiind în gradul III de evoluţie, iar compusul (IV) în gradul II de evoluţie (conform unor criterii mai vechi expuse anterior). În legătură cu compuşii (IV) şi (V), aşa cum se poate observa, este vorba de ilustrarea posibilităţii ca unul şi acelaşi compus să poată exista atât în forma hidratată (diolică) precum şi în formă anhidră (adică dienică). Forma în care acest compus apare ţine de natura taxonomică a organismului care îl sintetizează. Ceea ce este însă interesant la compusul (V) rămâne faptul că acest diol se menţine ca atare, fără a elimina apa între cele două grupări -OH. În aceste condiţii procesul trecerii (reversibile) în forma anhidră (adică dienică) şi deci tipic diizoprenică, nu este blocat. Cu alte cuvinte asistăm la o opţiune a biosistemelor favorabilă conservării individualităţii structurale izoprenice. O abatere de la aceasta ar fi însemnat angajarea fermă pe un nou drum sintetic. Neasumarea acestui angajament de către biosisteme dovedeşte existenţa unui moment de stagnare matabolică pe care îl considerăm o situaţie caracteristică începuturilor, atunci când sistemele ezită să adopte o anumită linie evolutivă. În situaţiile în care alegerea a fost făcută, procesele urmează unul altuia cu mare viteză, devin practic inseparabile, iar sistemele enzimatice se condensează catalizând o întreagă cale metabolică în locul unui singur proces. Dar acesta este tabloul unui sfârşit de evoluţie. În fine (în sensul că nu vom căuta să prelungim seria exemplificărilor) compusul (VI) care nu este nici el altceva decât un eter izoprenic cumarinic este interesant prin faptul că aliniază o catenă izoprenică de o lungime încă şi mai mare, adică având în componenţa sa trei unităţi izoprenice. Faptul este interesant dar în nici un caz singular, chiar în cadrul metabolismului cumarin-izoprenic, o asemenea situaţie fiind repetată. Ceva mai mult încă amplasamentul catenei izoprenice este încă şi mai interesant (legarea se face în poziţia *orto* în raport cu gruparea -COO- care închide ciclul cumarinic). Iată însă şi o situaţie în care izoprenilarea nu duce la un compus eteric tocmai din cauza existenţei unui alt derivat eteric. Este vorba de compusul (VII) în a cărei structură se constată existenţa unui proces interdictiv de metilare prin care se formează eterul metilic al 7-hidroxi-cumarinei. Evident, în această situaţie gruparea -OH fenolică fiind eterificată cu o grupare metil, radicalul izoprenil nu va mai putea ocupa această poziţie, dar îi va rămâne, în schimb poziţia 6 activată prin efectul *orto* al grupării $-OCH_3$ şi prin efectul *para* al structurii -COO- (derivată şi ea tot de la o grupare -OH fenolică). Exact ca şi în cazul compusului (I) care trece prin oxidare epoxilantă în compusul (III) şi compusul (VII) ajunge pe aceeaşi cale la structura (VIII) care mai apoi suferă o scindare hidrolitică prin care structura epoxidică foarte instabilă (şi deci extrem de reactivă) trece în structura diolică a compusului (IX). Este remarcabil că acest compus este susceptibil de a suferi o eliminare dublă de apă, al cărei rezultat ar fi regenerarea structurii izoprenice propriu-zise după ce izoprenilarea structurii aromatice se face prin sacrificarea uneia dintre legăturile duble ale sistemului dienic al izoprenului. Formarea acestor legături duble (reprezentată în figura 1 prin liniile punctate şi săgeţile curbe) ar fi de natură să explice apariţia unor compuşi ciclici cu structuri exociclice nesaturate ramificate. Să se reţină însă faptul deosebit de interesant că cei trei compuşi: (VII), (VIII) şi (IX) existau în acelaşi taxon şi că, prin urmare, procesele de trecere dintre ele (inclusiv cel al eliminării duble a apei din catena laterală a ultimului compus) corespund unei realităţi care ţine de unitatea biosistemului. De asemenea, în sensul celor afirmate anterior, se observă faptul că radicalului izoprenil, indiferent dacă este legat direct sau indirect (prin intermediul atomului de O, adică eteric) la nucleul aromatic, îi este caracteristică posibilitatea oxidării epoxidante (urmată de hidroliza ciclului epoxidic şi apoi de refacerea structurii dienice pe calea deshidratării diolului format). Nu în ultimul rând, trebuie subliniat faptul că izoprenilările prezentate până acum au aparenţa unei adiţii de tip 1-4 în care în mod teoretic atomul de H de la nucleu (sau de la gruparea -OH fenolică) se plasează în extremitatea ramificată a catenei în timp ce nucleul aromatic (sau atomul de oxigen al grupei -OH fenolice) se plasează în extremitatea opusă (adică la capătul neramificat al catenei izoprenice). Prezentarea

exemplelor de până acum ridică însă o problemă destul de logică şi anume: formarea unor structuri de o asemenea reactivitate cum sunt cele epoxidice şi diolice ar fi normal să constituie numai o etapă intermediară a unui proces care să valorifice acest potenţial de reacţie. Dacă în cazurile de până acum asemenea desfăşurare nu era posibilă fie din lipsa unor poziţii reactive, fie datorită efectului interdictiv al blocării anumitor centre de reacţie prin procese binecunoscute de interdicţie derivativizantă (i.e. metilare), iată că există şi situaţii în care formarea unor asemenea structuri cu reactivitate mare nu rămâne fără consecinţe în planul manifestării concrete a acestui potenţial de reacţie. Acesta este cazul compuşilor (X), (XI) şi (XII), toţi prezenţi în acelaşi taxon (Angelica glabra), situaţie în care trecerea de la unul la altul este rezultatul unui proces enzimatic (sau nu) caracteristic taxonului. Înainte însă de a examina desfăşurarea acestor procese este utilă o examinare a structurii acestor trei compuşi. Desigur, din motive de simplitatea şi claritate a expunerii, observaţiile structurale vor fi făcute în privinţa compusului (X), ele fiind însă în totalitate valabile şi pentru următorii doi care derivă genetic din acesta. În primul rând se va remarca metilarea interdictivă a celui de al doilea atom de oxigen al structurii aromatice floroglucinice. Apoi, se va remarca apariţia în poziţia *para* faţă de acesta a unei noi grupări fenolice -OH care va fi mai apoi izoprenilată. Susţinem faptul că această grupare -OH fenolică nu provine din procesul primar al sintezei acilonice, ea fiind rezultatul unei oxidrilări ulterioare acestei etape. Remarcăm măsura combinată a metilării interdictive şi a izoprenilării (de asemenea interdictivă) prin care se elimină de o manieră foarte drastică posibilitatea formării unei structuri de tip para-chinonic. De altfel, o asemenea structură nu se cunoaşte, cu toate că există numeroşi compuşi din această familie şi care ar fi putut genera o asemenea structură. Faptul are desigur semnificaţia unui refuz drastic al biosistemelor de a sintetiza asemenea structuri chinonice. În treacăt fie zis proprietăţile lor ar fi interesant de cunoscut (şi în mod sigur ar aduce lumină în problema raţiunii pentru care ele nu sunt sintetizate în biochimie). În fine, pentru a marca acest fapt excepţional (al oxidrilării nucleului într-o poziţie chinogenă) în figura 1 valenţa care uneşte atomul de oxigen al acestei grupe -OH fenolice cu nucleul a fost reprezentată printr-o săgeată care marchează sensul procesului oxidrilant (proces de sinteză secundară). Examinarea structurii compusului (X) duce la o concluzie dintre cele mai interesante pentru subiectul considerat de noi. Compusul (X) conţine în structura sa nu mai puţin de patru legături eterice. Faptul încă şi mai interesant îl constituie constatarea că este vorba de legături eterice aparţinând unor tipuri foarte diverse. O scurtă trecere în revistă va fi utilă. O primă legătură eterică este cea care închide ciclul furanic. Ea este rezultatul unui proces teoretic de eliminare de apă între o grupare -OH fenolică şi o grupare -OH enolică (provenită dintr-o structură acet-aldehidică). Am făcut rezerva de a spune că această eliminare este numai una teoretică deoarece avem convingerea fermă că formarea structurii furanice nu decurge pe această cale. Totuşi, acest punct de vedere este deosebit de util pentru ilustrarea diversităţii celor patru tipuri de structuri eterice. Cea de a doua legătură eterică (cea dintre nucleul aromatic şi radicalul metil) este una provenind din procesul teoretic al eliminării apei între o grupare -OH alcoolică şi o grupare -OH fenolică. Folosim şi în acest caz aceeaşi schemă de definire a structurii eterice deşi avem şi în această situaţie rezerve asupra ideii că eliminarea apei ar fi mecanismul formării acestei legături eterice. Insistăm asupra caracterului interdictiv al acestui proces de metilare, ca şi asupra apartenenţei sale certe la metabolismul compuşilor precursori ai ligninei. Cea de a treia legătură eterică are şi ea un caracter interdictiv prin care se elimină posibilitatea formării unei structuri para-benzo-chinonice cu participarea unei grupe -OH fenolice introduse în cea de a doua etapă a sintezei. În fine, cea mai interesantă structură eterică se dovedeşte a fi ultima, adică structura epoxidică. În mod particular, în cazul de faţă faptele fac o demonstraţie foarte elocventă în favoarea ipotezei avansată de noi mai demult în legătură cu posibilul rol al acestei structuri în cazul garcininei [2], când atragem atenţia asupra rolului pe care o asemenea structură foarte reactivă îl poate juca în sinteza structurilor flavonice. De altfel, având în vedere şi situaţia de faţă credem că epoxidarea legăturii duble este un mijloc de amplificare a reactivităţii sale în vederea participării la diferite procese de sinteză. În cazul de faţă manifestarea acestei reactivităţi îmbracă forma deschiderii hidrolitice a inelului epoxidic urmată de formarea unei structuri diolice deosebit de interesante. Aşa cum se poate observa o asemenea structură ar putea duce, printr-un proces dublu de deshidratare, la formarea unui eter al izoprenului. Nu mai puţin interesantă ar fi şi scindarea hidrolitică a legăturii eterice. În acest fel s-ar forma nici mai mult nici mai puţin decât o 1,1-dimetil-glicerină. Cea mai importantă şi interesantă direcţie de reacţie, rămâne însă cea petrecută în realitate, adică izomerizarea (XI) - (XII) prin care grupa alcoolică -OH deschide ciclul cumarinic eliberând gruparea -COOH. Acest proces de o extremă raritate

are ca rezultat formarea unei noi legături eterice. Structura formată este deosebit de interesantă, legarea scheletului izoprenic prin două legături eterice fiind un element unic în prezent. Pe această cale se formează un heterociclu a cărui structură o aminteşte pe cea dioxanică, dar în parte şi pe cea digoxinică. Asupra proprietăţilor fiziologice ale acestui compus, din păcate, informaţiile nu sunt foarte generoase, poate şi ca urmare a faptului că pentru compuşii înrudiţi nu se constată proprietăţi cu totul deosebite. În clasa compuşilor izoprenici eterici, aşa cum am mai sugerat deja, există trei tipuri de structuri: a. structura izoprenică legată eteric la o grupare -OH fenolică; b. structura izoprenică legată la două grupe -OH fenolice (situaţie extrem de rară); c. structură izoprenică legată în acelaşi timp atât eteric, la o grupare -OH fenolică, precum şi direct (alchilant). În această situaţie apar structuri ciclice. Acestea pot fi furanice sau piranice şi nu pot include mai mult de o legătură dublă endociclică (plasată pe scheletul izoprenic). În funcţie de cele două situaţii propunem (şi folosim) termenii de izoprenilare furanică şi izoprenilare piranică, după cum heterociclul format este derivat de la inelul furanic sau de la cel piranic. În multe situaţii cele două tipuri de izoprenilări, care conduc la structuri ciclice, pot îndeplini aceleaşi funcţiuni (până la un punct, evident). În mod curent, menţinând criteriul anterior aceste cicluri ar putea fi definite ca structuri eterice de eliminare a apei între o grupare -OH alcoolică (aflată la una din extremităţile sistemului izoprenic - de regulă extremitatea ramificată) şi una fenolică (aflată în mod obligatoriu în poziţia *orto* faţă de locul de inserţie a celeilalte extremităţi a sistemului izoprenic, la nucleul aromatic). Insistăm asupra faptului că este o abordare teoretică, deoarece, în realitate, mecanismul este cu totul altul (chiar dacă în natură există şi compuşi hidroxilaţi derivaţi de la structura izoprenică). Acest mecanism are ca primă etapă fixarea structurii izoprenice la nucleul aromatic (izoprenilare). Acest proces are aparenţa unei adiţii a structurii aromatice (Ar-H) la sistemul nesaturat al izoprenului. Adiţia poate fi de tip 1-4 sau de tip 1-2. În ambele situaţii însă structura aromatică se fixează la extremitatea lineară a izoprenului, astfel încât derivatul aril-izoprenic prezintă extremitatea ramificată la distanţă maximă faţă de nucleu. Există însă şi situaţia, extrem de rară, a adiţiei sistemului izoprenic în sens invers, adică prin fixarea cu partea ramificată la nucleul aromatic. Aceasta este în mod categoric o adiţie de tip 1-2 şi nu una de tip 1-4, deoarece nucleul aromatic este fixat la atomul de carbon cel mai substituit al catenei izoprenice. O asemenea situaţie se întâlneşte în unele circumstanţe antibiotice [3] şi din acest motiv (însă nu numai din acesta) o considerăm o variantă arhaică. Suntem tentaţi să considerăm această reacţie ca o dovadă a faptului că mecanismul acestei adiţii este o substituţie electrofilă a nucleului aromatic în care intermediarul activ ar fi carbocationul cu sarcină la atomul de carbon terţiar. Acesta este probabil mecanismul cel mai natural al adiţiei în cauză. Celălalt mecanism (adiţia 1-4) este probabil rezultatul unei evoluţii prin care se depăşeşte soluţia simplă cu preţul unui efort informaţional superior (necesitatea controlului procesului pentru a-l obliga la o desfăşurare contra mersului cel mai firesc). În fine, odată realizată izoprenilarea nucleului aromatic (şi care se produce numai în poziţia *orto* faţă de gruparea -OH fenolică), acesta va reacţiona cu gruparea -OH fenolică în sensul unei adiţii la cea de a doua legătură dublă, închizându-se în acest fel inelul eteric respectiv (furanic sau piranic). Evident şi în această situaţie reactivitatea superioară a grupei -OH fenolice (care cedează uşor H^+) are de jucat un rol important, ionul $-O^-$ format, atacând legătura dublă în extremitatea opusă celei în care s-a fixat protonul cedat. În această ordine de idei este necesară sublinierea că, după fixarea izoprenului prin adiţie 1-4 la nucleul aromatic, cea de a doua izoprenilare (izoprenilarea grupei -OH fenolice) duce de multe ori la structura piranică, ceea ce revine la a spune că de fapt are loc o adiţie 1,2 la extremitatea ramificată a sistemului izoprenic. Indiferent dacă situaţia este aceasta sau alta (adiţia 1-2 la legătura dublă conjugată cu nucleul aromatic, adică formarea ciclului furanic), izoprenilarea în poziţia *orto* faţă de grupa -OH fenolică, presupune blocarea sa reversibilă, căci fiind mai reactivă decât poziţia *orto* a nucleului de care se leagă, ar urma ca izoprenilarea să aibă loc întâi acolo (ceea ce în realitate nu se constată sau în orice caz probabil că foarte rar). Abia după izoprenilare, grupa -OH fenolică va reacţiona cu structura izoprenică. În fine, mecanismul invers nu poate fi exclus, dar o asemenea presupunere va ridica probleme foarte grele biosistemului ale cărui sarcini de control al cursului sintezei ar creşte nejustificat de mult. Multe dintre cele discutate se vor putea regăsi în structurile compuşilor din figura 2. Compuşii din figura 2 sunt în ordinea prezentării lor, următorii: (XIII)-trementonă (din Eupatorium sp.); (XIV)-xantoxiletină (din Xanthoxylum sp.); (XV)-eupatorină (din Eupatorium sp.); (XVI)-oroselonă şi (XVII)-oroselol (ambele din Althamanta oroselinium); (XVIII)-marmesină (din Aegle marmelos); (XIX)-braileanină (din Flindersia braileyana); (XX)-flindersină (din Flindersia australis) şi (XXI)-tetrahidrocanabinol (din Canabis sativa).

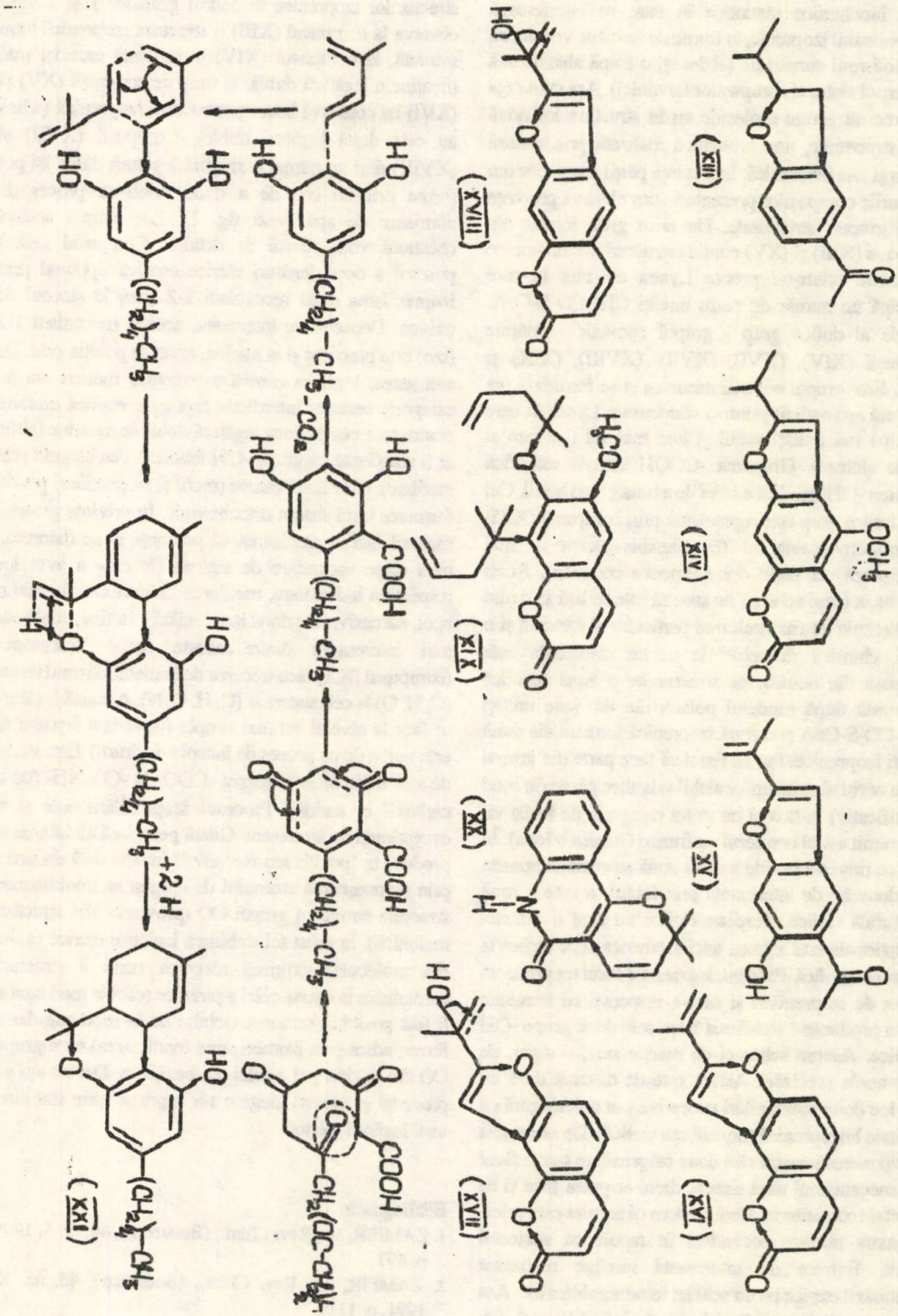


Fig. 2

Figura 2 prezintă exemple de compuşi eterici derivaţi ai izoprenului. Se poate spune că de fapt este vorba despre fosile biochimice autentice în care se interferează metabolismul izoprenic, în forme deosebit de variate, cu metabolismul cumarinic (el însuşi o etapă abandonată pe drumul sintezei compuşilor flavonici). Aşa cum deja am precizat aceste molecule au în structura lor două zone structurale, una aromatică realizată prin sinteză Lynen şi una izoprenică. În privinţa părţii aromatice din structurile compuşilor prezentaţi vom observa prezenţa a trei grupuri structurale. Un prim grup format din compuşii (XIII) şi (XV) conţine structuri acetofenonice realizabile printr-un proces Lynen obişnuit la care participă un număr de patru unităţi CH_3-CO-S-CoA. Cel de al doilea grup - grupul cumanic - conţine compuşii (XIV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX) şi (XX). Este grupul cel mai numeros şi se formează (ca structură aromatică) printr-o condensare Lynen la care participă trei unităţi acetil şi una malonil (cu care şi începe sinteza). Gruparea -COOH iniţială esterifică gruparea -OH fenolică a celei de a treia grupă acetil. Cel de al treilea grup este reprezentat prin compusul (XXI) - tetrahidrocanabinolul (în Canabis sativa se mai sintetizează cel puţin doi asemenea compuşi). Acest compus, a cărui schemă de sinteză este redată în figura 1, constituie un caz mult mai particular şi totodată şi o fosilă chimică deosebit de veche. Molecula este compusă din două zone structurale: o zonă fenolică sintetizată după modelul poliacetilic din şase unităţi CH_3-CO-S-CoA şi o zonă izoprenică formată din două unităţi izoprenice. Partea fenolică face parte din grupul foarte vechi al structurilor alchil salicilice găsite (în mod semnificativ) în taxoni cu statut categoric de fosile vii (am numit astfel coniferul cu frunze Gingko biloba). În ceea ce priveşte cea de a doua zonă structurală aceasta este deosebit de interesantă prin faptul că este o zonă structurală ciclică. Terpene ciclice nu sunt o raritate. Excepţională este legarea unei asemenea zone ciclice la structura fenolică. Evident, legarea s-a făcut tot printr-un proces de izopreniläri şi care a respectat cu fermitate regula producând alchilarea între cele două grupe -OH fenolice. Asupra schemei de reacţie sunt, desigur, de făcut unele precizări. Astfel, este de discutat dacă au avut loc două izopreniläri succesive sau una singură cu o unitate biizoprenică (lineară sau ciclică). De asemenea presupunerea noastră că a doua izoprenilare s-ar fi făcut prin mecanismul unei sinteze dien, ar putea face şi ea obiect de comentariu. Deşi credem că aceasta este calea, problema rămâne secundară în raport cu subiectul nostru. Extrem de interesantă rămâne realizarea structurării eterice pe un schelet tetrahidrobifenilic. Aşa cum se poate observa din schema de sinteză etapa finală, adică cea a stabilirii legăturii eterice respectă regula adiţiei 1-2 la extremitatea ramificată a sistemului izoprenic. Ciclul piranic ar avea chiar şi legătură dublă dacă aceasta nu ar fi fost cheltuită în procesul ciclizării. În fine revenind la problema formei de prezentare a structurilor izoprenice în cadrul grupelor 1 şi 2 vom observa la compusul (XIII) o structură izoprenică total saturată, la compusul (XIV) o structură care îşi mai menţine o legătură dublă, în timp ce compuşii (XV) şi (XVI) îşi conservă întreaga structură izoprenică (adică au cele două legături duble). Compuşii (XVII) şi (XVIII) deşi au numai o singură legătură dublă îşi pot forma oricând cea de a doua printr-un proces de eliminare de apă (vezi fig. 1). Dar asupra acestei chestiuni vom reveni în detaliu. Compusul (XIX) posesor a două legături eterice este excepţional prin izoprenilarea după mecanism 1-2 (*izo*) la atomul de oxigen. Deosebit de interesant, acelaşi mecanism 1-2 (izo) este practicat şi la nucleu, exact în poziţia *orto*. De asemenea, legătura eterică a structurii metoxi are un categoric caracter interdictiv fapt care explică motivul pentru care cea de doua legătură dublă se menţine (altfel ar fi reacţionat cu grupa -OH fenolică, cea blocată prin metilare). Cele două catene (metil şi izopentilen) previn formarea unui sistem ortochinonic. În privinţa grupării metoxil facem precizarea că prezenţa ei se datorează unei etape secundare de sinteză (în care a avut loc respectiva hidroxilare, metilarea hidroxilului fenolic şi apoi, succesiv, cele două izopreniläri). În fine, poate cea mai interesantă dintre aceste fosile biochimice (compusul (XX) face trecerea de la metabolismul ternar (C, H, O) la cel cuaternar (C, H, O, N). Această legătură se face la nivelul cel mai simplu (dovadă a faptului că este vorba de un proces de început de drum). Este vorba de a se trece de la gruparea -COO- la -CO-NH- (de la carboxil la amidă). Procesul izopreniläriei este şi el excepţional de interesant. Odată pentru că alchilarea se produce în "poziţia izo-flavonică" iar altă dată deoarece prin izoprenilarea atomului de oxigen se imobilizează structura enolică a grupei CO (provenită din structura malonică). În acest fel stabilirea legăturii eterice (unica din moleculă) exprimă alegerea certă a structurii cumarinice în dauna celei γ-piranice (căci în mod egal ar fi fost posibilă formarea ciclului nu în mod angular ci linear, adică prin izomerizarea (enolizarea) nu a grupei CO din poziţia γ ci a celei din poziţia α. Dar nu aşa s-a procedat şi această alegere s-a exprimat prin stabilirea unei legături eterice.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (Bucureşti), **46**, nr. 5, 1995, p. 497
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (Bucureşti), **45**, nr. 12, 1994, p. 1112
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (Bucureşti), **44**, nr. 9, 1993, p. 927

MIHAI ZAMFIR

A VIII-A CONFERINŢĂ DE CHIMIE FIZICĂ

Bucureşti 25 - 26 septembrie 1996

Organizată de:

- Institutul de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu" al Academiei Române
- Catedra de Chimie Fizică a Facultăţii de Chimie, Universitatea Bucureşti
- Secţia de Chimie Fizică a Societăţii de Chimie din România

Circulara I

SECŢIILE CONFERINŢEI

1. Chimie cuantică, structură moleculară, legatură chimică
2. Cinetică chimică, fotochimie, radiochimie
3. Termodinamică chimică
4. Adsorbţie şi cataliză heterogenă
5. Electrochimie; lichide ionice
6. Coroziune şi protecţie anticorozivă
7. Chimia fizică a coloizilor şi macromoleculelor
8. Chimia fizică a materialelor, inginerie chimică
9. Biochimie fizică
10. Chimia fizică a mediului inconjurător

Informaţii:

➔ Institutul de Chimie Fizică, Comitetul de Organizare a celei de-a VIII-a Conferinţe de Chimie Fizică, Spl. Independenţei 202, Bucureşti, 77208, România
Tel. (40)1-312 11 47
(40)1-638 58 70

THE 8TH CONFERENCE ON PHYSICAL CHEMISTRY

September 25-27, 1996
Bucharest, ROMANIA

Organizers:

- Institute of Chemical Chemistry " I.G. Murgulescu" of The Romanian Academy
- Physical Chemistry Department, University of Bucharest
- Section of Physical Chemistry of The Romanian Chemical Society

The first circular

CONFERENCE SECTIONS

1. Quantum chemistry; Molecular Structure; Chemical Bond
2. Chemical kinetics; Photochemistry; Radiochemistry
3. Chemical thermodynamics
4. Adsorption and heterogeneous catalysis
5. Electrochemistry; Ionic liquids
6. Corrosion and anti-corrosion protection
7. Physical chemistry of colloids and macromolecules
8. Physical chemistry of materials; Chemical engineering
9. Biophysical chemistry
10. Physical chemistry of the environment; Physicochemical analysis

Information:

➔ Institute of Physical Chemistry, The Organizing Committee of The 8th Conference on Physical Chemistry, Splaiul Independentei no.202, Bucharest 77208, Romania
Tel. (40)1-312 11 47
(40)1- 638 58 70

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.

On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

Subscriptions can be made at the following address:
CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202. Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93. Fax :(01)312-31-60

Subscription price :US$144/Yr.. for Revista de Chimie
US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice

REVISTA DE CHIMIE

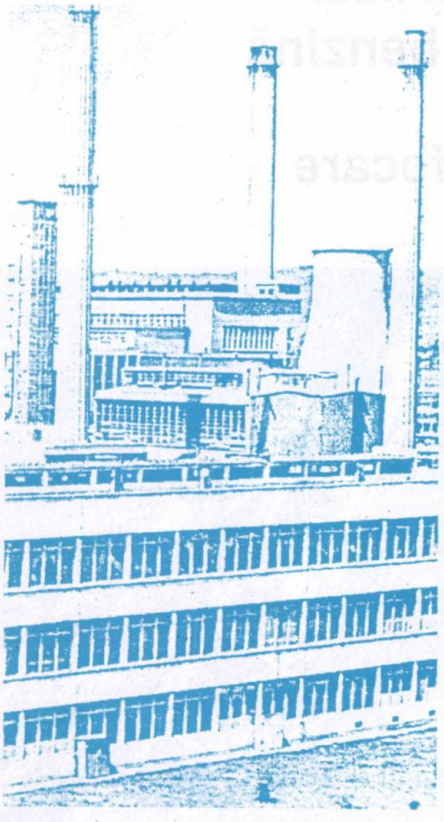
Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

U. S. G.

S.C. UZINELE SODICE GOVORA S.A.
Râmnicu Vâlcea , Str. Uzinei nr. 1
Telefon: 050/710501, Telex: 48 215
Fax: 050/710504; 068/153382



S.C. UZINELE SODICE GOVORA este cel mai mare fabricant de produse sodice din România. Înfiinţată în 1959, iniţial producând sodă calcinată şi sodă caustică, dispune de o experienţă remarcabilă şi este o firmă cu tradiţie în domeniu.

Produse purtând marca **U.S.G.** sunt exportate în peste 40 de ţări şi sunt recunoscute pentru calitatea lor.

În prezent, gama de produse a **U.S.G.** cuprinde:

- *SODĂ CALCINATĂ (UŞOARĂ ŞI GREA)*
- *SODĂ CAUSTICĂ (LICHIDĂ, BLOC, FULGI)*
- *SITE MOLECULARE*
- *SULFURĂ DE SODIU*
- *SILICAT DE SODIU (LICHID, SOLID)*
- *DETERGENŢI (PULBERE, PASTĂ)*

Tradiţia, experienţa, tehnologia avansată, calitatea superioară a produselor noastre, flexibilitatea şi corectitudinea în afaceri sunt atuurile Uzinelor Sodice Govora.

⇒CONTAŢI PE EXPERIENŢA NOASTRĂ
U.S.G. NU VĂ VA ÎNŞELA AŞTEPTĂRILE !⇐

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PETROBRAZI S.A.

Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ

fondat în 1934

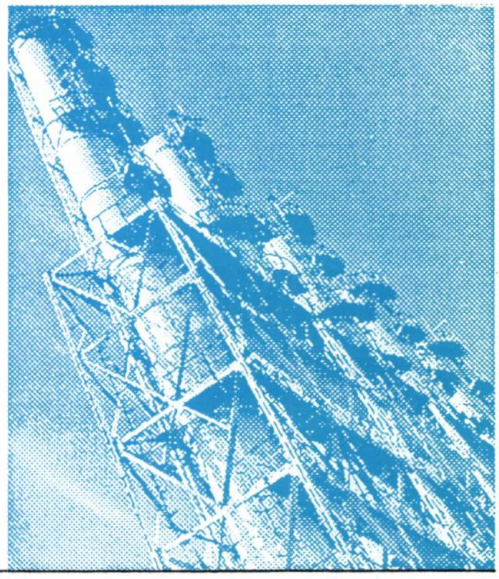
Produce şi livrează:

PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională

2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA

Telefon: +40-(0) 44-14 31 21, 14 46 42

Fax: +40-(0) 44-11 26 16

Telex: 19343 petrob

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

Universul culorilor, într-un singur nume

POLICOLOR s.a.

BUCHAREST - ROMANIA
51, Theodor Pallady Av.
Phone: 01/630 57 30, Telex: 10 497
Fax: 01/321 22 72

Șansa Dumneavoastră de eliminare a stressului în realizarea dorințelor de eleganță și confort, la cele mai mici prețuri prin folosirea produselor noastre!

PENTRU ÎNTREȚINEREA AUTOTURISMELOR, AUTOVEHICULELOR:

FERUGINOL	545	soluție de îndepărtare a ruginii și fosfatare
DECALUX	P 479	decapant pastă pentru pelicule vechi
TOP DECANOL	D 279	decapant lichid pentru pelicule vechi
MAGNACHIT	6755	chituri poliesterice
ULTRACHIT	6756	chituri poliesterice
REPOXAD	3207	chituri epoxidic anticoroziv
NITROCHIT	2247	chit nitrocelulozic
GRUANT		grunduri anticorozive
EXTRACOREC	2110	grunduri cu uscare rapidă
GUDROPOL	3208	grund anticoroziv epoxi-poliamidic
EMAUR	5001	emailuri auto
EMASOLV	5065	diluant pentru emailuri auto
AUTOVOPANT	1205	mastic anticoroziv și antifonic
CARBUROL	2790	soluție pentru curățarea carburatoarelor
RADIPOL	30, 40,	lichid antigel
CLARVIZOL		lichid pentru curățat parbrize
POLUXIL	611	lichid lustruit
SOLODERM		pastă pentru spălarea mâinilor
TURBOSOLV		lichid pentru spălare motor

EMAILURI PENTRU RETUȘ

EMA SPRAY		sprayuri retuș
LUXACRIL	4300	emailuri acrilice opace
METACRIL	4305	emailuri acrilice metalizate
ACRILAC	4305	lac acrilic

PENTRU ÎNTREȚINEREA LOCUINȚEI

CERADEZIN		adeziv pentru gresie, faianță
TAPEFIX		adeziv pentru tapet
VINAROM	8206	vopsea diluabilă cu apă pentru interior
POLILUX	8205	vopsea diluabilă cu apă pentru interior și exterior
PALUX	6209	lac lucios pentru parchet
SUPERPALUX	6219	lac lucios și mat pentru parchet și lemn
ALSATIL	5072	emailuri pentru lemn și metal
PROXILIN 1 și 2		grunduri anticarie și antifungii

OLTCHIM S.A. RÂMNICU VÂLCEA,
UNITATE DE BAZA A CHIMIEI
ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE
ACTIVITATE IN DOMENIU

PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU PESTE 200 DE FIRME DIN 54 DE TARI

OFERA LA EXPORT PESTE 30 DE PRODUSE DINTRE CARE :

PVC suspensie
Soda caustica
Solventi clorurati
Glicoli
Amine
Lindan

COOPEREAZA CU CELE MAI BUNE FIRME DIN LUME PENTRU FORMULAREA SI CONDITIONAREA DE PESTICIDE

OLTCHIM
RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

PVC granule NOU
Apă oxigenată NOU
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate NOU
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții NOU

CHIMINFORM DATA S.A.

noiembrie 1995, vol.46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (11) - 1995
ISSN 0034 - 7752

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

11 '95

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM S.A. RÂMNICU VÂLCEA, UNITATE DE BAZA A CHIMIEI ROMÂNESTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE IN DOMENIU

PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU PESTE 200 DE FIRME DIN 54 DE TARI

OFERA LA EXPORT PESTE 30 DE PRODUSE DINTRE CARE :

- **PVC suspensie**
- **Soda caustica**
- **Solventi clorurati**
- **Glicoli**
- **Amine**
- **Lindan**

COOPEREAZA CU CELE MAI BUNE FIRME DIN LUME PENTRU FORMULAREA SI CONDITIONAREA DE PESTICIDE

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce şi va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienţi pentru ambalarea produselor pesticide condiţionate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcţii
Panouri din PVC pentru construcţii

NOU NOU NOU NOU

MINISTERUL INDUSTRIEI

ORSZÁGOS KÖZPONT 1883 MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

noiembrie 1995
vol. 46, pag. 955 - 1044
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (11) 955 - 1044 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,

PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

11

M. SAVA	959-962	Ciclodeshidratarea termică a acizilor bismaleamici intermediari pentru poliaminobismaleinimide
D. MANDALOPOL, C. IONESCU și C. HRISTEA	963-967	Evaluarea distribuției produselor rezultate la piroliza amestecurilor binare și ternare de hexan, *n*-heptan și *i*-octan
I. ILIUȚĂ, G. BURLAN și P. BURLAN	968-976	Emulsii cationice de bitumuri
P. PETROV, R. VÂLCEANU, F.I. VLAD și S. MUREȘAN	977-980	Compuși organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. II. Sinteze O,O-dialchil-N,N-bis(β-cianoetil)amino-alcanofosfonați
N. PERESCU, V. BARBINTA și D. LUCAN	981-984	Îndepărtarea tri-*n*-butilfosfatului din soluțiile apoase rezultate în procesul de extracție a elementelor de interes nuclear
V. MELTZER și R. VÎLCU	985-988	Caracterizarea termodinamică a unor cristale lichide. 2. Derivați alchilici ai benzoatului de sitosteril
M. NEGOIU	989-993	Pigmenți din oxizi de fier
G. MOCIOACĂ, O. POPA, I. DOCA și I. MIU	994-1000	Studiu asupra procesului de obținere a azotatului de potasiu din azotat de calciu. I. Studiul echilibrului lichid-solid
I. POP și V. IONESCU	1001-1004	Purificarea acetatului de plumb prin topire zonară
O. FLOAREA, I. PÂRJOL, M. COROBEA și M. FLOREA	1005-1013	Arderea în straturi granulare
O. MUNTEAN, C.V. JINESCU și C.C. TACĂ	1014-1016	Timpul de amestecare a fluidelor nenewtoniene în recipiente sferice
I. Gh. TĂNASE și I. IONESCI	1017-1025	Studiul reducerii Se^{4+} pe electrodul picător de mercur și al posibilităților de determinare cantitativă a acestuia pe cale polarografică și voltametrică
T. MAXIM, M. OPREA și M. RADU	1026-1028	Determinarea β-hidroxietilmetiltereftalatului și bis(β-hidroxietil)-tereftalatului prin cromatografie gaz-lichid
S. IVĂȘCAN, G. MATZA, L. GAVRILĂ și D. GAVRILĂ	1029-1034	Metode neconvenționale utilizate pentru măsurarea vitezei de coroziune a sistemelor metalice
A. CECAL, I. PALAMARU și T. NAVROTESCU	1035-1036	Recuperarea ionilor de uranil din apele reziduale cu ajutorul colectorilor microbiologici

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

• Cronică 993 • Manifestări științifice 967, 976, 988 • Biotehnologie 1037 •

CONTENTS

M. SAVA
Thermal Cyclodehydrogenation of bis-Maleanic Acids, Intermediates for Polyaminobismaleimides 959

D. MANDALOPOL, C. IONESCU, C. HRISTEA
Distribution Evaluation for the Products Resulting from the Hexane, *n*-Heptane and Isooctane Binary and Ternary Blends Pyrolysis 963

I. ILIUȚĂ, G. BURLAN, P. BURLAN
Bitum Cationic Emulsions 968

P. PETROV, R. VÂLCEANU, F.I. VLAD, S. MUREȘAN
Organophosphoric Compounds Containing β-Cyanoethyl Type Structural Elements. I. Syunthesis of β-Cyanoethylated Phosphono- and Phosphoro-Amides 977

N. PERESCU, V. BARBINTA, D. LUCAN
Tri-N-Butylphosphate Removal from the Aqueous Solutions Resulted from the Nucleary-Interesting Elements Extraction Process 981

V. MELTZER, R. VÎLCU
Thermodynamic Characterization of Some Liquid Crystals. 2. Alkyl Derivatives of Sitosterile Benzoate 985

M. NEGOIU
Iron Oxides Based Pigments 989

G. MOCIOACĂ, O. POPA, I. DOCA, I. MIU
A Study on the Potassium Nitrate Production from Calcium Nitrate. I. Liquid-Solid Equilibrium Study 994

I. POP, V. IONESCU
Lead Acetate Purification by Zone Melting 1001

O FLOAREA, I. PÂRJOL, M. COROBEA, M. FLOAREA
Granular Bed Burning 1005

O. MUNTEAN, C.V. JINESCU, C. TACĂ
Non-Newtonian Fluids Mixing Time in Spherical Tanks 1014

I.Gh.TĂNASE, I. IONECI
Study Regarding Se^{4+} Reduction on the Mercury Dripping Electrode and its Polarographic and Voltametric Quantitative Determination Possibility 1017

T. MAXIM, M. OPREA, M. RADU
β-Hydroxyethylmethylterephthalate and bis-(β-Hydroxyethyl)-Terephthalate Determination by Gas-Liquid Chromatography 1026

S. IVĂȘCAN, G. MATZA, L. GAVRILĂ, D. GAVRILĂ
Non-Conventional Means Used in Metallic Systems Corrosion Rate Measurements 1029

A. CECAL, I. PALAMARU, T. NAVROTESCU
Uranyl Ions Recovery from the Effluents by Microbiological Collectors 1035

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

M. SAVA
Cyclodéhydratation térmique des acides bismaléiniques intermédiaires pour les polyaminobismaléinimides 959

D. MANDALOPOL, C. IONESCU, C. HRISTEA
L'évaluation de la distribution des produits résultés pendant la pyrolyse des mixtures binaires et ternaires de hexane, *n*-heptane et isooctane 963

I. ILIUȚĂ, G. BURLAN, P. BURLAN
Émulsions cationiques de bitum 968

P. PETROV, R. VÂLCEANU, F.I. VLAD, S. MUREȘAN
Composé organophosphoriques à éléments structuraux de type β-cyanoéthyle. I. Syunthèses de phosphono- et phosphoro-amides β-cyanoéthylés 977

N. PERESCU, V. BARBINTA, D. LUCAN
L'élimination du tri-N-butylphosphate dans les solutions aqueuses résultées dans le processus d'extraction d'intérêt nucléaire 981

V. MELTZER, R. VÎLCU
La caractérisation thermodinamique des quelques cristaux liquides. 2. Derivés alkyliques du benzoate de sitostérile 985

M. NEGOIU
Pigments ayant comme principal élément les oxydes de fer 989

G. MOCIOACĂ, O. POPA, I. DOCA, I. MIU
Étude en ce qui concene le processus d'obtention d'azotate de potassium en partant de l'azotate de calcium. I. Étude de l'équilibre liquide-solide 994

I. POP, V. IONESCU
La purification d'acétate de plomb par la fusion zonaire 1001

O FLOAREA, I. PÂRJOL, M. COROBEA, M. FLOAREA
La calcination en couches granulaires 1005

O. MUNTEAN, C.V. JINESCU, C. TACĂ
Le temps de mixtion des fluides non-newtonienes dans récipients sphériques 1014

I.Gh.TĂNASE, I. IONECI
L'étude de le réduction Se^{4+} sur lélectrode de mercur et des possibilités de détermination cantitative de celui-ci à voie polarographique et voltamètrique 1017

T. MAXIM, M. OPREA, M. RADU
La détermination du β-hydroxyéthylméthyltéréphthalate et du bis-(β-hydroxyéthyle)-téréphthalate par chromatographie gas-liquide 1026

S. IVĂŞCAN, G. MATZA, L. GAVRILĂ, D. GAVRILĂ
Méthodes nonconventionnelles utilisées par le mesurage de la vitesse de corrosion des systèmes métalliques 1029

A. CECAL, I. PALAMARU, T. NAVROTESCU
La récupération des ions d'uranyle dans les eaux résiduelles à l'aide de collecteurs microbiologiques 1035

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

M. SAVA
Thermische Zyklodehydratisierung der intermädieren bismaleamischen Säuren für Polyaminobismaleinimide 959

D. MANDALOPOL, C. IONESCU, C. HRISTEA
Auswertung der Verteilung von Produkten, die in der Pyrolyse der binären und temären. Hexan-, n-Heptan- und Isooktan- Verbindungen anfallen 963

I. ILIUŢĂ, G. BURLAN, P. BURLAN
Kationische Bitumenemulsionen 968

P. PETROV, R. VÂLCEANU, F.I. VLAD, S. MUREŞAN
Organophosphorische Verbindungen mit β-zyanoäthylartigen Aufbauelementen. I. Synthesen von β-zyanoäthylierten Phosphono- und Phosphoroamiden 977

N. PERESCU, V. BARBINTA, D. LUCAN
Entfernung des Tri-N-butylphosphats aus den wässrigen Lösungen, die im Gewinnungsprozess der Elemente nuklearer Belange anfallen 981

V. MELTZER, R. VÎLCU
Thermodynamische Charakterisierung mancher Flüssigkristalle. 2. Alkylische Derivate des Sitosterilbenzoats 985

M. NEGOIU
Eisenoxydpigmente 989

G. MOCIOACĂ, O. POPA, I. DOCA, I. MIU
Studie zum Gewinnungsprozess des Kaliumnitrats aus dem Kalziumnitrat. I. Studie zum Flüssig-Fest-Gleichgewicht 994

I. POP, V. IONESCU
Reinigung des Bleiazetats durchs Zonenschmelzen 1001

O FLOAREA, I. PÂRJOL, M. COROBEA, M. FLOAREA
Verbrennung in den Granulatschichten 1005

O. MUNTEAN, C.V. JINESCU, C. TACĂ
Mischzeit der Newtonischen Flüssigkeiten in Kugelbehältern 1014

I.Gh.TĂNASE, I. IONECI
Studie zur Se^{4+} -Reduzierung an der Quecksilber-Tropfelektrode und zu den Möglichkeiten für dessen mengenmässige Bestimmung auf polarographischem und voltametrischem Wege 1017

T. MAXIM, M. OPREA, M. RADU
Bestimmung des β-Hydroxyäthylmethylterephthalats und bis-(β-Hydroxyäthyl)-terephthalats durch Gas-Flüssig-Chromatographie 1026

S. IVĂŞCAN, G. MATZA, L. GAVRILĂ, D. GAVRILĂ
Nichtkonventionelle Methoden zur Messung der Korrosionsgeschwindigkeit von Metallsystemen 1029
A. CECAL, I. PALAMARU, T. NAVROTESCU
Rückgewinnung der Uranylionen aus den Abwässern mittels der mikrobiologischen Sammler 1035

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

М. САВА
Термическое обезвоживание бисмалеамических кислот для полиаминобисмалеинимидов 959
Д. МАНДАЛОПОЛ, К. ИОНЕСКУ, К. ХРИСТЕА
Оценка распределения продуктов полученных на пиролизе бинарных тройных соединении гексана, - пентана и изооктана 963
И.ИЛИУЦЭ, Г. БУРЛАН, П. БУРЛАН
Битумные катионические эмульсии 968
П. ПЕТРОВ, Р. ВЫЛЧЕАНУ, И. ВЛАД, С. МУРЕШАН
Органофосфорные соединения с структурными элементами типа цианоэтила. 977
Синтезы фосфоно- и фосфоро- цианоэтилированных β-амидов
Н. ПЕРЕСКУ, В. БАРБИНТА, Д. ЛУКАН
Удаление три-*н*-бутилфосфата из водных растворах полученных в процессе экстрагирования элементов важных с ядерной точки зрения 981
В. МЕЛЦЕР, Р. ВЫЛКУ
Термодинамическое характеризование нескольких жидких кристаллов. 985
Алкильные производные бензоата ситостирола
М. НЕГОЮ
Пигменты на основе окиси железа 989
М. МОЧИОАКЭ, О. ПОПА, И. ДОКА, И. МИУ
Изучение процесса получении азотнокислого калти из азотнокислого кальции. 994
Изучение равновесия жидкий-твёрдый
И. ПОП, В. ИОНЕСКУ
Очистка свиццового сахара путём зонной плавки 1001
О. ФЛОАРЕА, И. ПЫРЖОЛ, М. КОРОБЕА, М. ФЛОРЕА
Гранулярно-слойный обжиг 1005
О. МУНТЕАН, В. ЖИНЕСКУ, К. ТАКЭ
Продолжительность перемешивании ньютонских жидкостей в сферических ёмкостей 1014
Г. ТЭНАСЕ, И. ИОНЕЧЬ
Изучение восстановления Se^{4+} на электроде для капанья ртути и изучение возможностей его количественного определения полярографическим и вольтаметрическим путём 1017
Т. МАКСИМ, М. ОПРЕА, М. РАДУ
Определение β-гидроксиэтилметилтерефталата и бис (β-гидроксиэтил) -терефталата путём хроматографии газ-жидкость 1026
С. ИВЭШКАН, Г. МАЦА, Л. ГАВРИЛЭ, Д. ГАВРИЛЭ
Неусловные методы использованные для измерения скорости коррозии металлических системах 1029
А. ЧЕКАЛ, И. ПАЛАМАРУ, Т. НАВРОТЕСКУ
Рекуперация ионов уранила из сточных вод с помощью микробиологических коллекторов 1035

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

S.C. NITRAMONIA S.A.

Unitate cu tradiţie în domeniul industriei chimice româneşti, partener de încredere în afaceri, prin competenţă şi calitate !

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FAGĂRAŞ , la începutul existenţei sale (1922), s-a numit "PRIMA SOCIETATE DE EXPLOZIVI - FAGĂRAŞ".

Înfiinţarea acestei fabrici de explozivi s-a impus ca urmare a necesităţii de aprovizionare cu explozivi minieri a industriei extractive din Transilvania, care - prin alipirea la ROMÂNIA - rămăsese fără sursele tradiţionale aflate în Austria, Cehoslovacia etc.

Iniţial s-au fabricat explozivi de siguranţă, dinamită şi astralită.

În anul 1926 a început fabricarea pulberilor negre, iar din 1927 şi a fitilului pe bază de pulberi negre.

În anul 1935 s-a construit o instalaţie de trotil, iar în 1936 o instalaţie de nitroceluloză şi balestită.

În anul 1936 s-a infiinţat o nouă societate, "NITRAMONIA", care şi-a început activitatea cu fabricarea produselor: acid azotic diluat (din care o parte se concentra) şi azotat de amoniu.

În anul 1942 la Societatea "NITRAMONIA" s-a montat şi o instalaţie pentru producerea amoniacului.

În anul 1948 cele două societăţi au fost comasate într-o singură întreprindere, sub denumirea *Intreprinderea Industrială de Stat "NITRAMONIA" Făgăraş*, nume sub care a funcţionat până în anul 1951, când a primit denumirea de Intreprinderea Industrială de Stat COMBINATUL CHIMIC Nr. 1 FĂGĂRAŞ. Sub acest nume intreprinderea a funcţionat până în anul 1960, când i s-a schimbat denumirea in COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ.

După anul 1951 s-au dezvoltat capacităţile existente şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie.

Astfel, începând cu 1954, s-a dat în folosinţă o capacitate de 100 t/an pentru producţia de repere presate din materiale plastice termorigide: bachelite şi aminoplaste, capacitate care a cunoscut o continuă creştere.

Întrucât, industria materialelor plastice, a medicamentelor şi, mai ales, a fibrelor sintetice în plină dezvoltare solicitau tot mai mult fenol, începând cu anul 1959 s-a dat în folosinţă o fabrică de fenol, cu capacitatea de 3000 t/an, capacitate care în anul următor s-a mărit la 5000 t/an.

Începând cu anul 1965 a intrat în funcţiune o instalaţie de nitrobenzen, materie primă importantă pentru multe întreprinderi chimice din ţară.

După anul 1970 s-au mărit capacităţile de producţie pentru răşini fenolice, explozivi minieri, îngrăşăminte chimice şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie de : amoniac, nitrobenzen, anilină, formol, hexametilentetramină etc.

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ a contribuit în mod substanţial la progresul industriei româneşti, atât prin produsele fabricate, cât şi prin personalul tehnic care a participat la construirea unui număr important de obiective ale industriei chimice în ROMÂNIA.

În anul 1990, prin Hotărârea Guvernului nr. 1296/1990, COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ şi-a schimbat denumirea în SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" FĂGĂRAŞ, din care (în anul 1991), prin Hotărârea Guvernului nr. 146, s-a desprins REGIA AUTONOMĂ "ROMPIRO" FĂGĂRAŞ.

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FĂGĂRAŞ PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

- Azotat de amoniu 33,5%
- Nitrocalcar 26-28%
- Îngrăşământ complex foliar "FOLIFAG" - sortimente în soluţie şi pastă
- Superfosfat simplu 19-20%

SĂRURI ANORGANICE

- Azotat de amoniu poros pentru explozivi "AMOPOR"
- Azotat de amoniu tehnic perlat 34,5%
- Azotit de sodiu
- Azotat de sodiu
- Sulfat de amoniu tehnic de sinteză
- Sulfat de cupru
- Sulfat de aluminiu
- Azotat de zinc

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE DE BAZĂ

- Amoniac tehnic lichefiat
- Amoniac soluţie 25%
- Acid azotic 60% şi 98%
- Bioxid de carbon tehnic şi lichefiat
- Oxigen tehnic gazos şi lichid
- Azot lichid

PRODUSE CHIMICE ORGANICE DE BAZĂ

- Anilină tehnică
- Paranitrotoluen tehnic
- Ortonitrotoluen tehnic
- Hexametilentetramină tehnică
- Acid paranitrotoluensulfonic
- Alfa-nitronaftalina tehnică
- Acid benzensulfonic - tip 87%;tip 50-65%
- Nitrobenzen tehnic
- Dinitroclorbenzen tehnic pentru coloranţi de sulf şi azoici
- Dinitrotoluen tehnic
- Metadinitrobenzen tehnic
- Mononitroetilbenzen tehnic
- Mononitroclorbenzen, amestec de izomeri
- Aldehidă formică 29% şi 37%
- Paranitroclorbenzen tehnic
- Soluţie alcoolică de nitroglicerină 10%

RĂŞINI ŞI ADEZIVI PE BAZĂ DE FENOLI

- Novolac tip I şi II
- Novolac modificat pentru turnătorii - tip MT
- Novolac pentru răşini epoxidice - RE
- Novolac soluţie alcoolică
- Rezol R.S.A.
- Răşini fenolice solubile în apă
  - tip PLASTEN
  - tip FRIGOFEN
- Adezivi fenolformaldehidici pentru industria lemnului
  - tip P (FENOPLAC)
  - tip F (P.F.L.)
- Adeziv fenolformaldehidic pentru încleierea plăcilor fibrolemnoase prin procedeu uscat (R.F.P.U.)
- Rezol solid fenolformaldehidic tip plachetă sau pentru alte scopuri
- Răşină fenolformaldehidică
  - tip Rezol - DL
- Novodur
- Nofenal
- Novotal
- Răşini solubile în apă pentru materiale abrazive, tip: AGP1; AGP2; AGP3; AGP4
- Răşini fenolformaldehidice de tip rezolic, modificate cu alcool polivinilic, tip TP16
- Răşină fenolică pe bază de novolac şi hexametilentetramină "NOVOTRAT"
- Clei fenolic - SR
- Novolac CA.5
- Rezol CA.3

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

- Amestecuri de formare formofenolice (FAGOFEN) tip:

T.1 - ELV - Granulat
T.2 - FAF
P2NA - N - Granulat
NC - 11.TS

- Trofen. 3
- Amestec de formare formofenolic "Burnas STI-16"

•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă fibroplast - S

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă TP.2
•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă "Burnas STI-20"
•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă SP.20.V
•Pastă pentru saboţi de frână "SAMEXFAGROM"
•Componente carbonice granulate tip ST
•Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST G"
•Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST E"
•Fagofen ESL si MSL
•Întăritor "F"

PESTICIDE

- Bactericid pe bază de hidroxid de cupru "CUZIN 10.SC"

MATERIALE EXPLOZIVE

•Dinamită rezistentă la apă (RA)
•Dinamită tip G
•R O V E X
•ASTRALITĂ
•NITRAMON
•A M O A L
•Exploziv termorezistent TR tip 1
•Exploziv pentru placare- ETR 15
•Pulbere neagră pentru cariere
•Pulbere neagră de fitil
•Fitil detonant tip: P.8; P.10; P.12; P.20
•Fitil de amorsare "BICKFORD" tip: FA.1; FA.2; FA.3;
•Exploziv antigrizutos pulverulent - A.G.P.

ALTE PRODUSE

•Table de oţel placate prin explozie cu oţel inoxidabil, cupru, aluminiu, titan etc
•Piese turnate şi prelucrate din fontă silicioasă
•Repere industriale din materiale de presare termoreactive
•Discuri de ambreiaj din componente carbonice, tip CLARK

➢ **Nu ezitaţi să ne contactaţi**

Adresa noastră este:
S.C. NITRAMONIA S.A.
Făgăraş, str Ileni nr.1
cod 2300, Jud. Braşov
Tel. 068/211520; 068/213660
Fax 068/211418; 068/150714
Tlx. 61282;61283

MITICĂ SAVA

Ciclodeshidratarea termică a acizilor bismaleamici intermediari pentru poliaminobismaleinimide

C.Z.: 678.746:66.093.63 .

In this communication we present the synthesis of bismaleimides by thermal cyclodehydration, starting from bismaleamic acids.
The cyclodehydration reaction was followed by the amount of the resulted water and by NMR and IR spectra.

Poliaminobismaleinimidele sunt polimeri cu o importanţă practică deosebită, având o termostabilitate ridicată.

Ciclizarea acizilor bismaleamici, intermediari pentru poliaminobismaleinamidă, este o reacţie importantă şi se poate realiza în diferiţi solvenţi organici pe cale termică şi mai ales cu agenţi deshidratanţi [1-4].

Acidul bismaleamic rezultă în urma reacţiei dintre o diamină aromatică sau alifatică cu anhidrida maleică, care este apoi supus reacţiei de ciclodeshidratare.

Pe lângă anhidrida maleică se mai pot utiliza anhidrida citraconica şi itaconica [5].

Partea experimentală

Sinteza bismaleinimidei pp'-diaminodifenilmetanului

Ciclizarea acizilor bismaleamici pe cale termică este o metodă mai simplă şi evită folosirea de agenţi deshidratanţi.

În aceste cercetări s-au folosit cu predilecţie anhidrida maleică şi *pp*'-diaminodifenilmetan, deoarece aceasta din urmă duce la cea mai importantă bismaleinimidă cunoscută.

Într-un balon de 1000 ml prevăzut cu agitare, încălzire şi refrigerent cu refluxare, având dispozitiv de separare continuă a apei rezultate din reacţie, se adaugă 145,6 g (1,4848 moli) anhidridă maleică în mic exces peste care se toarnă 180 ml N-metilpirolidona anhidrizată prin distilare de pe pentaoxid de fosfor. Se agită până la dizolvarea completă a anhidridei în solvent.

Într-un pahar de 500 ml se adaugă 145,98 (0,736 moli) de *pp*' - diaminodifenilmetan şi 210 ml N-metilpirolidonă.

Se agită manual până la dizolvarea completă. Se porneşte agitarea şi se adaugă încet (15-20 min) soluţia de diamină aromatică peste soluţia de anhidridă maleică. Când amestecul de reacţie din balon se încălzeşte puţin se formează acidul bismaleamic (faza I).

Se ridică temperatura amestecului de reacţie la 80-90°C pentru desăvârşirea completă a reacţiei şi la această temperatură se adaugă 180 ml xilen şi 3 g hidrochinonă ca inhibitor al reacţiei de polimerizare.

Se începe încălzirea balonului de reacţie până la temperatura de distilare a amestecului azeotrop xilen-apă.

În reacţia de ciclodeshidratare termică (faza II) xilenul antrenează la începutul reacţiei cantităţi mai mari de apă, care scad din ce în ce mai mult către sfârşitul reacţiei.

Reacţia de ciclodeshidratare durează în total 1,5-2 h când distilează 24,7-24,8 ml apă, ceea ce corespunde la un randament de reacţie de aproximativ 93%.

Ing. MITICĂ SAVA, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iaşi

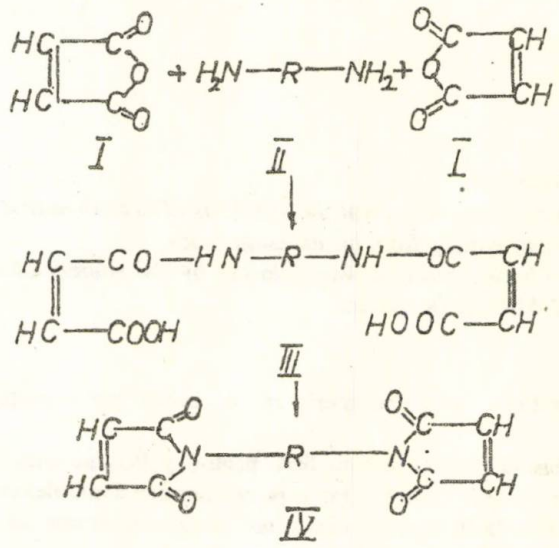
Nu se preferă obținerea de randamente mai mari deoarece încep reacții de polimerizare a legăturilor duble din structura bismaleinimidei rezultate. La sfârșitul reacției amestecul rezultat se răcește la 40-50°C și se toarnă încet (30-40 min) în 7-8 l metanol, când precipită bismaleinimida produs galben. Produsul rezultat se filtrează și se spală cu 50-100 ml metanol. Se usucă la vid și încălzire 70-90°C.

Rezultă 246,2 g produs cu randament de 94,2% față de *pp*'-diaminodifenilmetan folosit în reacție.

În mod analog se pot sintetiza bismaleinimide folosind alte diamine alifatice și aromatice.

Rezultate și discuții

Sinteza unei bismaleinimide cuprinde două faze (schema 1)



Schema 1

Faza I cuprinde reacția de deschidere a ciclului anhidridei maleice (I) sub acțiunea nucleofilă a diaminei (II) conducând la acid bismaleamic (III), în care *R* poate fi alifatic sau aromatic [6].

Această fază nu necesită nici o încălzire și durează aproximativ o oră.

Faza a doua cuprinde ciclodeshidratarea acidului bismaleamic (III) la bismaleinimida (IV) care poate fi efectuată termic sau cu agenți deshidratanți și în special anhidrida acetică și catalizatori bazici.

Reacția de ciclodeshidratare în prezență de anhidridă acetică și catalizatrori bazici (trietilamina, acetat de magneziu) are loc la temperaturi mai joase și decurge cu randamente mai mari decât ciclodeshidratarea termică, dar rezultă ape reziduale deosebit de poluante, care conțin acid acetic și catalizatori bazici folosiți. Din acest motiv se impune ciclodeshidratarea termică, ca o metodă în care poluarea este mai redusă.

S-au testat diferiți solvenți pentru antrenarea apei de reacție. Cu toluenul randamentele sunt mai mici și produsele rezultate necorespunzătoare. Xilenul s-a dovedit a fi cel mai bun și corespunzător solvent pentru distilarea azeotropă a apei de reacție. Din experimentările efectuate a rezultat că timpul optim al reacției de ciclodeshidratare este de 1,5-2 h când această reacție decurge cu un randament optim de aproximativ 93-95%.

Folosirea altor solvenți cu punct de fierbere mai înalt decât xilenul produce complicații la separarea bismaleinimidei și are influență negativă asupra produsului final.

Din investigațiile efectuate a rezultat că este necesar să se folosească 240-250 ml xilen pentru 1 mol de *pp*'-diaminodifenilmetan, antrenarea apei de reacție efectuându-se cu ajutorul unui separator de apă de tip Dean-Stark.

Dispozitivul de prindere a apei este prevăzut cu un știuț de golire.

În prima parte a reacției de ciclodeshidratare rezultă mai multă apă de reacție, care crește din ce în ce mai greu către sfârșitul reacției astfel că, după 2 h, colectarea de apă este foarte puțin sesizabilă (fig. 1).

Soluțiile de bismaleinimide obținute la sfârșitul reacției au fost menținute mai multe zile pentru a se urmări evoluția viscozității lor. Cu xilenul se constată o creștere redusă a viscozității, ceea ce demonstrează că reacțiile de polimerizare a legăturilor duble nu au practic loc.

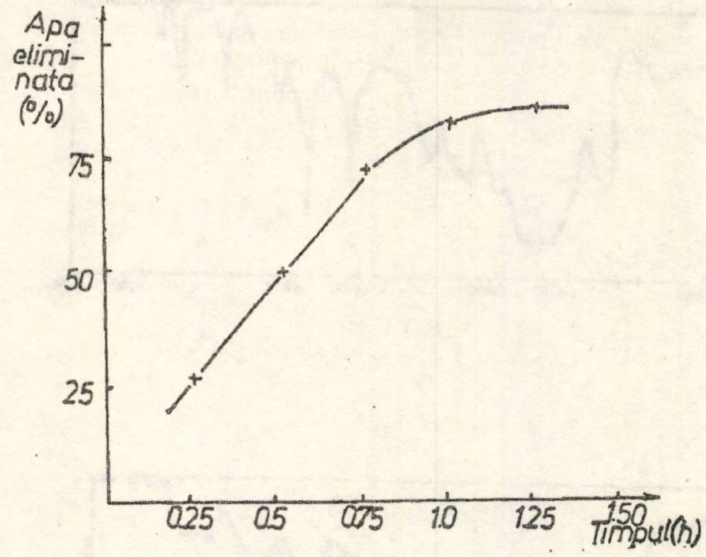


Fig. 1. Procentele de apă eliminată pe parcursul reacției

La probele la care s-a folosit un timp de ciclodeshidratare mai mare de 2 h se constată o creștere mai mare a viscozității, ceea ce constituie un fapt negativ.

Transformarea acidului bismaleamic în bismaleinimidă s-a urmărit și cu ajutorul RMN. S-a utilizat un spectrometru tip JOEL 60 MHz, iar solventul folosit a fost DMSO-d_6.

În figura 2a, ce reprezintă acidul bismaleamic, apar semnale la: 4.05 pentru protonii benzilici; 6.51 pentru protonii olefinici și 7.51 pentru protonii aromatici.

Apare și despicarea semnalelor în cazul acestui compus datorită vecinătății neidentice a protonilor olefinici, având constantele de cuplaj de 10.2 pentru protonii aromatici și 12.9 pentru protonii olefinici.

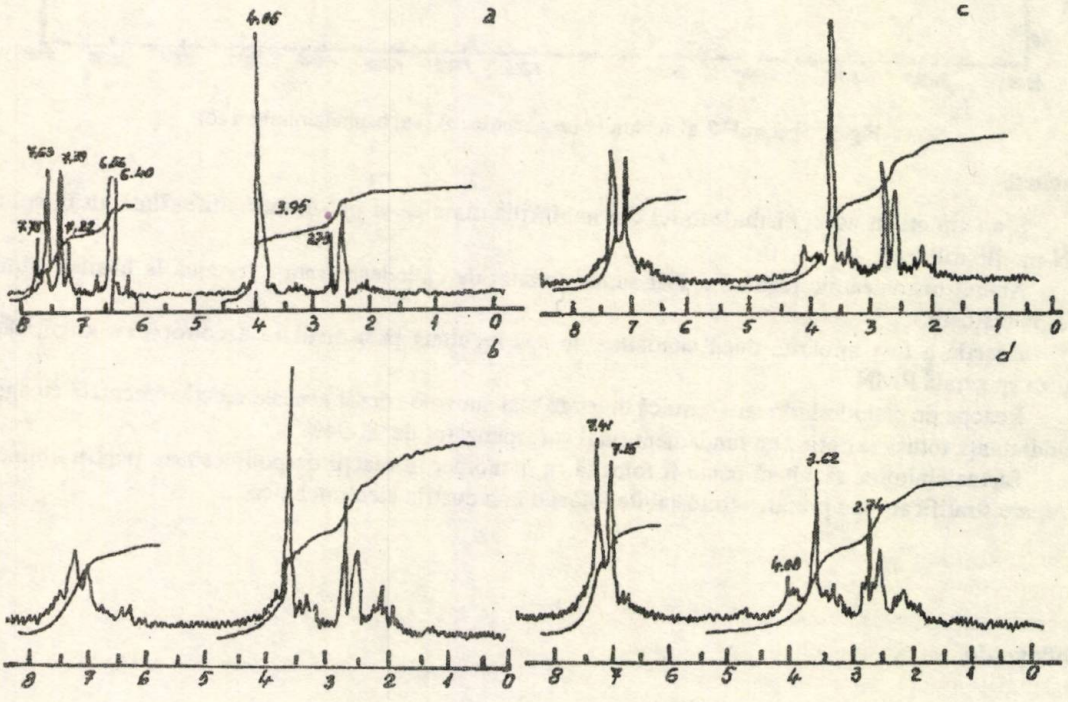


Fig. 2. Spectrul RMN al amestecului de reacție
Probele *a,b,c,d* după 40,70,95 și 125 min. Proba *a*-acid bismaleamic

În monomerul imidic (bismaleinimida), (fig. 2 d), apar semnale la valorile: 3:62 pentru protonii benzilici; 7.15 pentru protonii olefinici și 7.14 pentru protonii aromatici.

Semnalul protonilor din compusul simetric crește în intensitate odată cu desfășurarea reacției [8], urmând succesiv, pe figura 2, spectrele *a,b,c* și *d*.

Prin spectrul IR al probelor luate pe parcursul desfășurării reacției s-a urmărit dispariția benzii caracteristice grupei amidice 1665 cm^{-1} și apariția benzii grupei imidice la 1780 și 1710 cm^{-1} [8,9] (fig. 3).

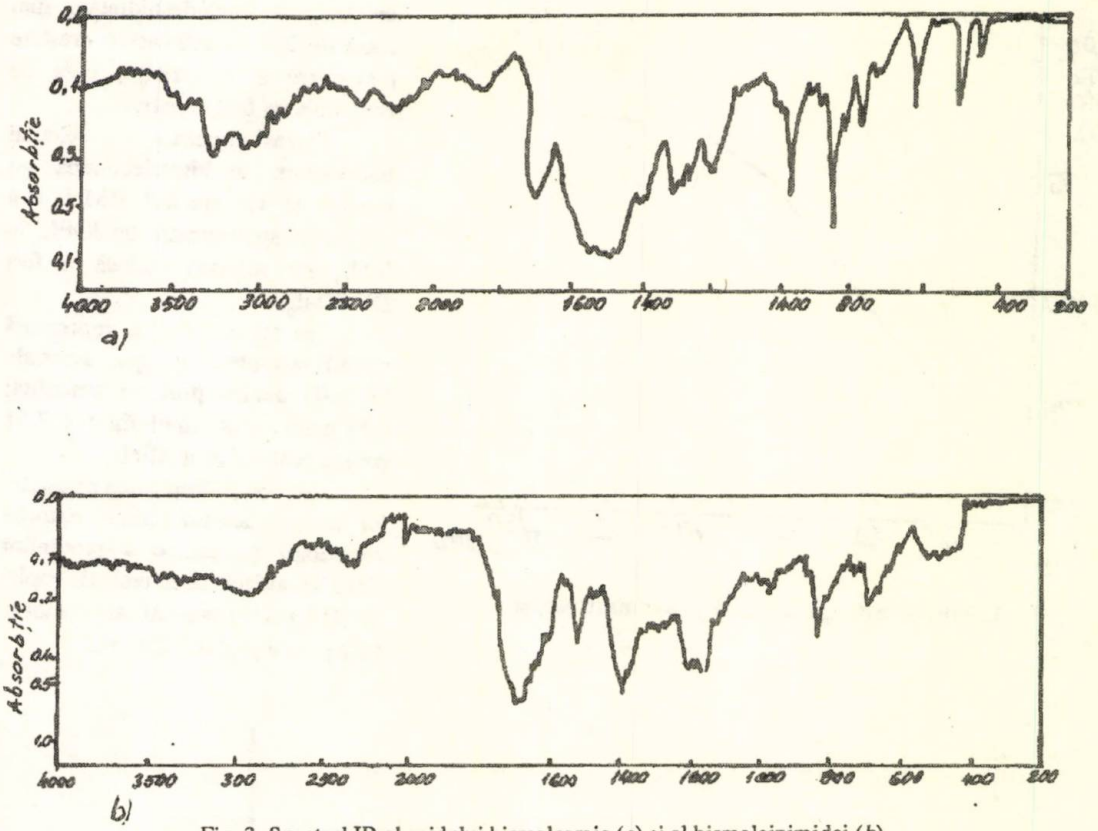


Fig. 3. Spectrul IR al acidului bismaleamic (*a*) și al bismaleinimidei (*b*)

Concluzii

S-au sintetizat acizi bismaleamici din anhidrida maleică și *pp'*-diaminodifenilmetan în soluție de N-metilpirolidonă.

Acidul bismaleamic rezultat a fost supus reacției de ciclodeshidratare termică la bismaleinimida corespunzătoare.

Reacția a fost urmărită după cantitatea de apă rezultată prin distilare azeotropă cu xilen, cât și analiza spectrală RMN.

Reacția de ciclodeshidratare termică decurge mai anevoios decât aceeași reacție efectuată cu agenți deshidratanți, totuși se obține un randament final corespunzător de 93-94%.

Bismaleinimida rezultată poate fi folosită ca monomer în reacții de polimerizare pentru obținerea de repere stratificate sau presate termostabile folosite în industria electrotehnică.

Bibliogarfie

1. SEARLE, N.E.,Brevet SUA, 2.444.536, 1948
2. *** Brevet Germania Offen 2.131.049, 1972
3. *** Brevet Germania Offen 2.127.025, 1973
4. GHERASIM, G. și ZUGRĂVESCU, I., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 4, 1984, p. 298
5. HOBUB, F.F., Brevet SUA, 3.373, 188, 1973
6. SAUERS, C.K., J. Org. Chem., **34**, 1969, p. 2275
7. VARNA, I., Angew. Makromol. Chem., 1988, p. 15759
8. STEIN, S.R.M. și BOSSLER, G.C., Spectrophotometric Identification of Organic Compounds, 1976, p. 177
9. PACKIRISAMY, S. și GUPTA, M., Eur. Polym. J. **20**, nr. 6, 1990, p. 703

Intrat în redacție: 15 VII 1992

DAN MANDALOPOL
CONSTANTIN IONESCU
CĂTĂLINA HRISTEA

Evaluarea distribuţiei produselor rezultate la piroliza amestecurilor binare şi ternare de hexan, *n*-heptan şi *i*-octan

C.Z.: 66.092

A quantitative study is made in order to find the distribution of the reaction products at the pyrolysis of the binary and ternary mixtures of n-heptane, hexane and isooctane.

It is found that the yields of the main rection products can be calculated additively from the yields obtained at the individual pyrolysis of the components.

Până în prezent Knous şi apoi Illes au studiat piroliza amestecurilor de hidrocarburi lichide sub aspectul evaluării distribuţiei produselor rezultate, plecând de la datele obţinute la piroliza hidrocarburilor individuale [1].

Datele cinetice de la piroliza amestecurilor cunoscute de hidrocarburi pot fi utilizate la calcule de modelare. Acest lucru se întâlneşte în literatură în special la hidrocarburile primare [2,3].

Pentru hidrocarburile superioare, aceste date sunt insuficiente deşi aplicabilitatea industrială este destul de largă.

Selecţionarea şi prezentarea, în tabele, a rezultatelor experimentelor efectuate, deşi nu corespunde unor domenii de utilizare industrială, constituie puncte de plecare în extinderea cercetărilor la nivelul unor amestecuri din ce în ce mai complexe.

Partea experimentală

Instalaţia utilizată este prezentată în figura 1 [4,5]. S-au pirolizat individual: hexan, *n*-heptan, *i*-octan. S-au realizat amestecuri binare de hexan - *n*-heptan; *n*-heptan-*i*-octan şi hexan - *i*-octan în raporturi molare 1/1 ce au fost, la rândul lor, pirolizate şi în fine amestecuri ternare: hexan/*n*-heptan *i*-octan în raporturi molare: 2/1/1; 1/2/1; şi 1/1/2 ce au suferit acelaşi proces. S-a lucrat pentru fiecare experiment la două temperaturi: 775 şi 800°C, durata fiecărui experiment fiind de 5 min, raportul abur/hidrocarburi = 0,6 kg/kg. S-au reţinut două rezultate pentru care bilanţul de materiale s-a închis cu o eroare de ± 3%.

Rezultate şi discuţii

Distribuţia produselor la piroliza hidrocarburilor individuale la 775 şi 800°C se prezintă în tabelul 1.

Distribuţia produselor rezultate la piroliza amestecurilor binare la 775 şi la 800°C se prezintă în tabelul 2.

Distribuţia produselor rezultate la piroliza amestecurilor ternare la 775 şi 800°C se prezintă în tabelul 3.

Dr.ing. DAN MANDALOPOL, Universitatea "Ovidius", Constanţa; prof.dr.ing. CONSTANTIN IONESCU, ing. CĂTĂLINA HRISTEA, Universitatea Petrol-Gaze, Ploieşti

Tabelul 1

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR REZULTATE LA PIROLIZA HIDROCARBURILOR INDIVIDUALE LA 775 ȘI 800°C

Produse rezultate, %vol	Hexan		*n*-Heptan		*i*-Octan	
	775°C	800°C	775°C	800°C	775°C	800°C
H_2	7,1	11,2	6,0	8,8	18,4	12,1
CH_4	10,2	10,7	11,2	11,7	20,8	12,9
C_2H_6	11,6	8,2	11,0	9,8	6,8	5,4
C_2H_4	25,5	27,3	26	28,1	12,7	18,7
C_3H_8	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
C_3H_6	12,5	10,5	13,8	11,5	9,8	9,3
C_4H_{10}	0,2	0,4	0,2	0,4	0,6	0,4
C_4H_8	6,9	6,2	6,9	6,6	17,1	14,8
C_4H_6	9,0	8,9	8,6	8,1	8,4	8,5
C_5H_{10}	7,6	8,7	8k,1	9,3	2,5	2,5
C_6H_{12}	9,7	0	9,7	6,9	9,7	3,2

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR REZULTATE LA PIROLIZA AMESTECURILOR BINARE LA 775 ȘI 800°C (1/1 MOLAR)

Produse rezultate, %vol	Hexan *n*-Heptan		Hexan- *i*-Octan		*n*-Heptan-*i*-Octan	
	775°C	800°C	775°C	800°C	775°C	800°C
H_2	7,1	10,3	13,6	18,2	9,1	10,2
CH_4	10,2	11,0	15,1	16,6	19,2	20,1
C_2H_6	11,6	0,2	8,5	6,6	6,7	7,4
C_2H_4	25,5	27,5	18,2	23,5	16,0	18,8
C_3H_8	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
C_3H_6	12,5	11,4	10,8	9,8	12,1	14,2
C_4H_{10}	0,2	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4
C_4H_8	6,9	5,5	12,0	10,1	29,0	24,6
C_4H_6	8,5	8,3	8,8	8,4	0,2	0,4
C_5H_{10}	7,6	9,5	2,5	2,9	4,2	1,4
C_6H_{12}	9,7	6,5	9,9	3,1	3,1	2,1

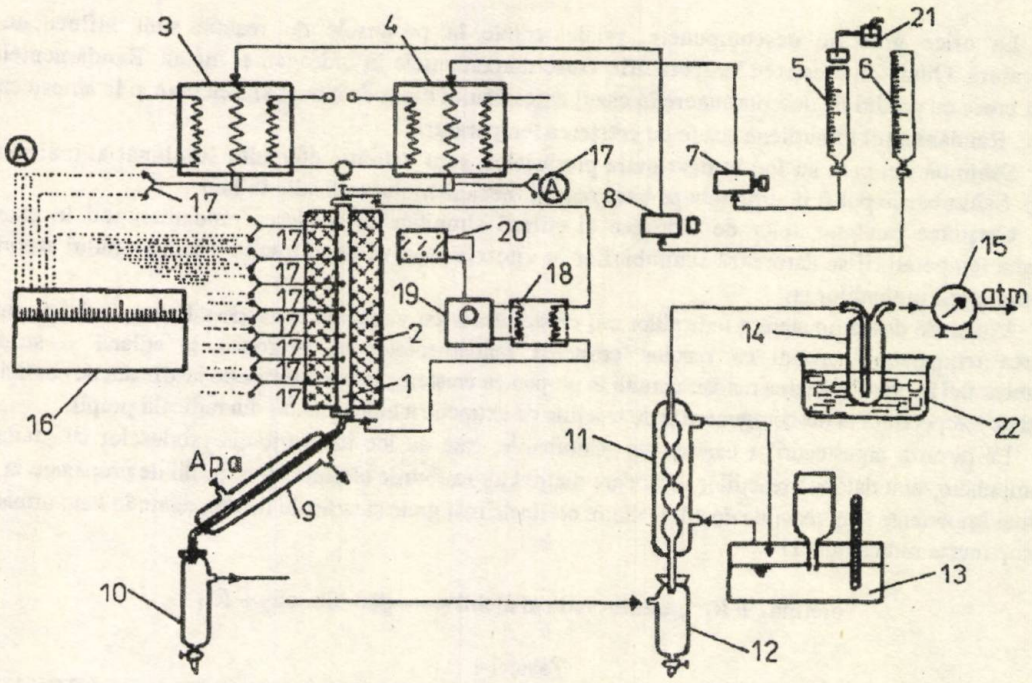


Fig.1 Schema instalației micropilot de piroliză

1 - reactor; *2* - manta; *3* - preîncălzitor apă; *4* - preîncălzitor materie primă; *5* - biuretă alimentare materie primă; *6* - biuretă alimentare apă; *7* - pompă materie primă; *8* - pompă apă; *9* - refrigerent răcire treapta 1; *10* - vas colector treapta 1; *11* - răcitor treapta 2; *12* - vas colector treapta 2; *13* - ultratermostat răcire suplimentară; *14* - trapă răcire treapta 3; *15* - microcontor gaze; *16* - milivoltmetru înregistrator; *17* - termocupluri; *18* - transformator; *19* - autotransformator; *20* - tablou alimentare; *21* - închizător hidraulic; *22* - vas cu apă și gheață

Tabelul 3

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR REZULTATE LA PIROLIZA AMESTECURILOR TERNARE HEXAN/*n*-HEPTAN/*i*-OCTAN LA 775°C ȘI 800°C (2/1/1, 1/2/1, 1/1/2 MOLAR)

Produse rezultate, %vol	Hexan *n*-Heptan *i*-Octan					
	2/1/1		1/2/1		1/1/2	
	775°C	800°C	775°C	800°C	775°C	800°C
H_2	10,7	12,4	11,1	12,4	12,2	15,3
CH_4	14,7	15,3	15,2	16,4	15,7	16,1
C_2H_6	9,9	11,1	8,2	7,3	8,6	5,1
C_2H_4	18,2	16,4	19,3	24,6	19,4	25,5
C_3H_8	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
C_3H_6	12,2	14,4	11,7	13,5	11,9	12,5
C_4H_{10}	0,3	0,4	0,2	0,4	0,3	0,4
C_4H_8	22,2	20,2	20,2	18,6	21,7	20,7
C_4H_6	5,5	3,2	2,2	2,5	2,9	1,1
C_5H_{10}	3,4	4,5	1,1	1,1	2,0	1,8
C_6H_{12}	2,7	1,7	10,6	2,8	5,1	1,1

La orice grad de descompunere, randamentele în produsele de reacție sunt influențate de temperatură. Odată cu creșterea temperaturii, cresc randamentele în hidrogen și metan. Randamentele în etilenă cresc cu gradul de descompunere în cazul amestecului binar de hexan și *n*-heptan și la amestecurile ternare. Randamentul în butilene scade cu creșterea temperaturii.

Schimbările, care au loc în distribuția produselor, sunt datorate efectului combinat al mai multor factori. Schimbările pot fi interpretate pe baza teoriei mecanismului radicalic în lanț.

Creșterea randamentelor de hidrogen și etilenă simultan cu scăderea randamentului în etan, la creșterea temperaturii se datorează schimbărilor în vitezele relative de extracție a hidrogenului atomic și descompunerii radicalilor etil.

Viteza de descompunere a radicalilor etil crește relativ cu viteza de extracție a hidrogenului atomic la creșterea temperaturii, având ca rezultat creșterea randamentelor de hidrogen și etilenă și scăderea randamentului în etan. Scăderea randamentului în propan cu creșterea temperaturii este justificată de coeficienții diferiți de temperatură la descompunere și de reacțiile de extracție a hidrogenului din radicalii propil.

La piroliza amestecurilor examinate, schimbările, care au loc în distribuția produselor cu gradul de descompunere, sunt datorate reacțiilor secundare dintre hidrocarburile olefinice și radicalii de propagare în lanț. Cele mai importante sunt reacțiile de adiție dintre olefinele mai grele și radicalii de propagare în lanț, urmate de descompunerea radicalilor [1].

$$\text{olefină}_1 + R_1 \rightleftharpoons \text{radical alchil} \longrightarrow \text{olefină}_2 + R'_1$$

Tabelul 4

PREZENTAREA COMPARATIVĂ A VALORILOR EXPERIMENTALE ȘI CALCULATE ALE DISTRIBUȚIEI PRODUSELOR REZULTATE LA PIROLIZA LA 800°C A AMESTECURILOR TERNARE DE HEXAN, *n*-HEPTAN ȘI *i*-OCTAN

Produse rezultate, %vol	2/1/1		1/2/1		1/1/2	
	experimental	calculat	experimental	calculat	experimental	calculat
H_2	12,4	12,0	12,4	12,5	15,3	15,8
CH_4	15,3	15,6	16,4	16,1	16,1	16,3
C_2H_6	11,1	11,2	7,3	7,6	5,1	4,9
C_2H_4	16,4	16,6	24,6	24,5	25,5	25,7
C_3H_8	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
C_3H_6	14,4	14,0	13,5	13,1	12,5	12,6
C_4H_{10}	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
C_4H_8	20,2	20,3	18,6	18,8	20,7	20,3
C_4H_6	3,2	3,5	2,5	2,3	1,1	1,1
C_5H_{10}	4,5	4,0	1,1	1,5	1,8	1,5
C_6H_{12}	1,7	2,0	2,8	2,8	1,1	1,0

Calculul randamentelor în produse, din datele obținute la piroliza hidrocarburilor individuale, se realizează cu ajutorul relației (1), presupunând că coeficienții globali de descompunere a componentelor nu sunt afectați considerabil de ceilalți componenți prezenți în sistem [1]:

$$R_i = \sum_{i=1}^{n} y_i R_{i,n} \qquad (1)$$

unde:

R_i este randamentul în produsul *i* din amestecul de piroliză;

y_i = fracţia molară a componentului *n* din amestecul iniţial;

$R_{i,n}$ = randamentul produsului *i* la piroliza hidrocarburii pure, *n* la conversia *x* la care are loc procesul.

Valorile randamentelor calculate cu relaţia (1) dau erori de maxim ± 5% faţă de valorile găsite experimental.

Se exemplifică acest lucru pe amestecurile ternare la temperatura de 800°C (tabelul 4).

Concluzii

La piroliza amestecurilor de hidrocarburi *n*-parafinice se formează cantităţi apreciabile de etilenă, propilenă şi hidrogen. La piroliza *i*-octanului produsele formate în cantităţi mari sunt: metanul, izobutilena, propilena şi hidrogenul.

Valorile calculate cu relaţia (1) sunt în bună concordanţă cu valorile experimentale. Relaţia poate fi îmbunătăţită în scopul evaluării produselor rezultate din amestecuri mai complexe.

Bibliografie

1. ILLES, V., PLESZ KASTS, Acta chimica Academiae Scientiorum Hungaricae, Budapesta, **80**, nr.3, 1974, p. 247
2. MURATA,M. şi SAITO,S., Journal of Chemical Engineering of Japan, **7**, nr.5, 1974
3. DENTE,M., RANZI,E. şi GOOSSENS,A., G., Computers and Chemical Engineering, **3**, 1979, p.61
4. MANDALOPOL, D. şi HRISTEA,C., Analele Universităţii "OVIDIUS" Constanţa, **3**, 1992, p. 96
5. MANDALOPOL,D. şi HRISTEA, C., Analele Universităţii "OVIDIUS" Constanţa, **4**, 1993, p. 70

Intrat în redacţie: 22 VI 1995

manifestări ştiinţifice

Federaţia Europeană de Inginerie Chimică (European Federation of Chemical Engineering - EFCE) organizează:

Al VII-lea Congres Mondial de Filtrare (7th World Filtration Congress and Exibition) 3 - 6 iunie 1996, Budapesta

Relaţii se pot obţine la: G. Galosi, Hungarian Chemical Society, Fo u 68, H-1027 Budapesta, fax +36 1 201 80 56

ION ILIUȚĂ
GEORGETA BURLAN
PETRE BURLAN

Emulsii cationice de bitumuri

C.Z.: 665.455

The paper brings forward the research results regarding the production of some bitumen emulsions based on four cationic tensides synthesized by the authors. The impact of the emulsifier nature and concentration, bitumen-water mass ratio and agitator revolution upon the following emulsion properties: viscosity, residues, granulation, stability and adhesiveness on basic and acid rocks was studied. The conclusion drawn was that the tested tensides can be successfully used as emulsifiers for bitumens.

Bitumul a fost folosit pentru construcții rutiere încă din antichitate. În epoca modernă, pe lângă asfaltarea căilor rutiere, bitumul se mai utilizează și în alte domenii: izolarea conductelor împotriva coroziunii, în construcții, izolații, electrotehnică etc.

La început, bitumul se prelucra la cald, chiar în zilele noastre utilizându-se cu precădere aceeași metodă. Cu aproximativ un secol în urmă în SUA au apărut și s-au utlizat emulsii de bitum care nu mai necesitau încălzire pentru a fi utilizate. Extinderea mare a acestei metode s-a produs abia în primul deceniu al secolului al XX-lea când s-au descoperit și s-au fabricat emulgatori cu un preț de cost convenabil [1,2].

Largă extindere pe care au luat-o emulsiile de bitum se datorează avantajelor pe care le prezintă: ușurința aplicării lor și la temperaturi joase, pătrunderea excelentă în porii agregatelor de acoperit, obținerea unor suprafețe asfaltice mai netede și mai rezistente, ușurință în manipulare, evitarea pericolului de incendiu, posibilitatea de a lucra și pe timp nefavorabil și, nu în ultimul rând, eliminarea unei importante surse de poluare a mediului, fiind feriți în primul rând muncitorii asfaltatori de influență nocivă a aerosolilor de bitum. Principalele țări dezvoltate utilizează cu precădere pentru construcțiile rutiere emulsiile bituminoase. Avându-se în vedere importanța problemei pentru economia țării noastre se consideră ca fiind oportună abordarea unei cercetări privind obținerea și utilizarea de emulsii bituminoase, utilizând emulgatori românești.

Formarea și spargerea emulsiilor de bitum

Bitumul se consideră a fi un sistem coloidal cu fază continuă ulei în care sunt dispersate particule solide, microscopice, asfaltenele. La suprafața acestor particule sunt adsorbite alte substanțe: rășini, acizi asfaltogenici etc., care au rol de protecție și astfel soluția micelară devine stabilă.

Din bitumuri se pot obține diverse sisteme disperse, printre care și emulsiile, când dimensiunile particulelor sunt cuprinse între 1 și 10 μm. Emulsiile de bitum în apă se formează în prezența unui emulgator.

Pentru emulsiile rutiere se folosesc bitumuri reziduale sau oxidate cu penetrații de 100-200 zecimi de mm [3]. Pentru diferite utilizări particulare se pot folosi și bitumuri mai tari, dar cu acestea se obțin mai greu emulsii uniforme și stabile. Natura bitumului influențează procesul de emulsionare, determinând mărimea particulelor de bitum și stabilitatea emulsiei. Țițeiurile grele, naftenice dau bitumuri care se emulsionează ușor. Acizii organici naturali aflați în bitumuri facilitează emulsionarea bitumului.

Prof.dr.ing. ION ILIUȚĂ, ing. GEORGETA BURLAN și ing. PETRE BURLAN, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Se utilizează mult şi bitumuri oxidate [4] prin suflarea cu aer 280-300°C timp de 4-6 h a bitumului natural. Bitumurile oxidate emulsionează mai uşor deoarece conţin în afara acizilor organici (existenţi sau formaţi) şi alte grupări polare rezultate în procesul de oxidare cum ar fi grupările carbonil, hidroxil etc.

Emulgatorii utilizaţi, prin proprietăţile lor superficiale-active au proprietatea de a se acumula la interfaţa dintre două lichide nemiscibile şi prin adsorbţia orientată reduc tensiunea interfacială şi, prin aceasta, se uşurează dispersarea unui lichid în celălalt cu formarea de emulsie. Prin stratul monomolecular de tensidă, cu care sunt înconjurate particulele dispersate, se asigură stabilitatea sistemului [5,6]. În funcţie de natura tensidei utilizate se imprimă suprafeţei particulei o anumită sarcină electrică, astfel că emulsiile se împart în: a) cationice; b) anionice; c) neionice. Dintre cele trei tipuri se preferă emulsiile cationice care are o aderenţă bună la rocile acide, care constituie majoritatea materialului pietros utilizat pentru construcţia de drumuri. Aceste emulsii se sparg şi pe roci alcaline [7] în aparenta contradicţie cu teoria electrocinetică găsindu-se explicaţia că, indiferent de natura rocii (acidă sau bazică), sarea de amoniu utilizată drept emulgator este adsorbită la suprafaţa suportului ducând la spargerea emulsiei. Drept emulgatori se utilizează amine alifatice superioare, diamine, diamine etoxilate, săruri cuaternare de amioniu cu cel puţin un radical alchil lung [8-10] compuşi de alchilpiridiniu pe care s-au grefat esteri alifatici [11]. Se poate mări puterea de emulsionare dacă se adaugă în cantitate mică un al doilea emulgator care, pe bază de efect sinergetic, îmbunătăţeşte calitatea emulsiei: după asfaltarea unei şosele cu astfel de emulsie s-a redat traficului rutier după două ore, circulaţia vehiculelor făcându-se normal [12].

Compuşii imidazolinici prin cei doi atomi de azot din ciclu, situaţi la o distanţă de 4,5Å, pot da complecşi chelatici stabili la suprafaţa rocii. Au fost încercate cu rezultate bune diferite tenside cationice pentru emulsionarea bitumului [13-24].

Compoziţia emulsiilor bituminoase se situează între limitele 30-60% bitum, iar emulgatorul se adaugă între 0,2-2% faţă de bitum, în funcţie de natura bitumului, compoziţia şi stabilitatea emulsiei obţinute.

Referitor la mecanismul formării emulsiei de bitum s-a constatat, şi apoi s-a explicat, că poate avea loc o emulsionare spontană a bitumului dacă acesta conţine într-o anumită propoţie un acid gras, iar faza apoasă este alcalină. Acest fenomen nu are loc dacă în faza apoasă este introdus săpunul gata format.

În general, un bun emulgator se caracterizează prin aceea că permite formarea unei emulsii cu grad ridicat de dispersie utilizând un minim de agitare mecanică [7]. Pentru caracterizarea activităţii unui emulgator nu sunt suficiente numai cunoaşterea proprietăţilor fizico-chimice, potenţial electro-cinetic şi nici chiar balanţa hidrofil-lipofil (BHL) care comportă şi interpretări de structură; se recomandă şi efectuarea de experimente în condiţii de exploatare, iar rezultatele obţinute se iau în considerare exclusiv la alegerea emulgatorului.

Letters [25] a efectuat cercetări amănunţite asupra unor emulgatori şi asupra straturilor monomolecuare de bitum obţinute cu ajutorul emulgatorilor. El a găsit că grosimea stratului se poate calcula cu formula:

$$D = \frac{G \times K \times 10^2}{S \times F}$$

în care:

D este grosimea stratului, μm;

G - greutatea picăturii folosite, g;

K - concentraţia soluţiei de bitum în apă, %;

S - densitatea soluţiei, g/cm^3;

F - suprafaţa apei, cm^2.

S-au obţinut astfel grosimi de până la 1 μm ale straturilor şi, prin urmărirea comportării în timp a acestora, se studiază efectul diferiţilor emulgatori. Metodele de preparare a emulsiilor pot fi continue sau discontinue. Cele discontinue se aplică pe scară mică, mai ales în laborator, iar metodele continue implică rezolvarea următoarelor probleme:

- mediul în care se adaugă emulgatorul;
- temperaturile la care se încălzesc apa şi bitumul;
- turaţia agitatorului;
- proporţia bitum-apă-emulgator.

În general prepararea unei emulsii cationice decurge astfel: emulgatorii utilizaţi sunt dispersaţi în apa acidulată, care se încălzeşte la 50-70°C. În acest timp bitumul se încălzeşte la 110-150°C. Se introduc cantităţile dozate pentru o anumită concentraţie de bitum (40-70%). În timpul fabricării emulsiei amestecul rezultat trebuie să aibă o temperatură de 62-93°C [26]. Mijloacele de emulsionare pot fi mori coloidale cu

turația de la 3000-12000 rot./min sau malaxoare cu palete de 70-120 rot/min. Această a doua metodă este condiționată de existența unor emulgatori eficienți. Temperatura de înmuiere a bitumului influențează mult formarea emulsiei. Cu cât această temperatură este mai ridicată, cu atât emulsionarea este mai grea [27].

Mecanismul spargerii emulsiilor de bitum este următorul: în stare de conservare emulsia este stabilizată prin straturile dublu electrice formate în jurul fiecărei particule datorită tensidei adsorbite în momentul când emulsia vine în contact cu agregatul mineral. Atunci tensidele cationice cu gruparea polară au o mare afinitate pentru suprafața mineralului, încărcată de obicei negativ, astfel că migrează spre aceasta, se adsorb la suprafața ei și astfel emulsia se sparge acoperind mineralul cu un strat de bitum aderent la rocă, datorită moleculelor de tensidă atașată de rocă.

Spargerea emulsiilor de bitum cu formarea de pelicule la suprafața agregatelor este mult influențată de *p*H-ul emulsiei, de concentrația bitumului în emulsie, de adăugarea de săruri minerale etc. Emulsiile folosite la acoperirea drumurilor au în general o viscozitate de 7-10°E, la o concentrație a bitumului de 60%.

Partea experimentală

Ținând seama de faptul că țara noastră dispune de materiile prime necesare obținerii emulsiilor de bitum, în prezenta lucrare s-a studiat obținerea unor emulsii de bitum, folosind în calitate de emulgatori o serie de tenside cationice sintetizate în cadrul laboratorului de Tehnologie Chimică Organică, Universitatea "Politehnica" București și care, în curând, se vor obține la scară industrială. Toate tensidele sunt poliamine provenite de la diferite materii prime: acizi grași sintetici (tensida nr.1) acid stearic (2) acizi grași proveniți din ulei de floarea soarelui (3) și acizi grași proveniți din untura de porc (4). Se menționează că în momentul actual există un excedent de grăsimi animale care își caută valorificarea prin chimizare, iar acizii grași din ulei de floarea soarelui constituie un produs secundar de la rafinarea uleiului comestibil. Pentru comparație s-a utilizat și un emulgator "clasic", din import, notat în lucrare cu M (martor).

S-a adoptat următorul mod de lucru: emulgatorul se dispersează în faza apoasă în care s-a introdus și acidul clorhidric necesar pentru un *p*H stabilit. Se introduce o anumită cantitate de apă conținând și emulgatorul într-un vas cilindric prevăzut cu agitator tip elice, se încălzește la 80°C și se toarnă sub agitare, în fir subțire, bitum încălzit la 125°C până când se ajunge la concentrația stabilită de bitum în emulsia ce se formează în vas și care, ulterior, se supune analizelor. S-a folosit un agitator cu turație variabilă între 1900-3500 rot/min și un bitum cu interval de înmuiere IB de 38-42°C.

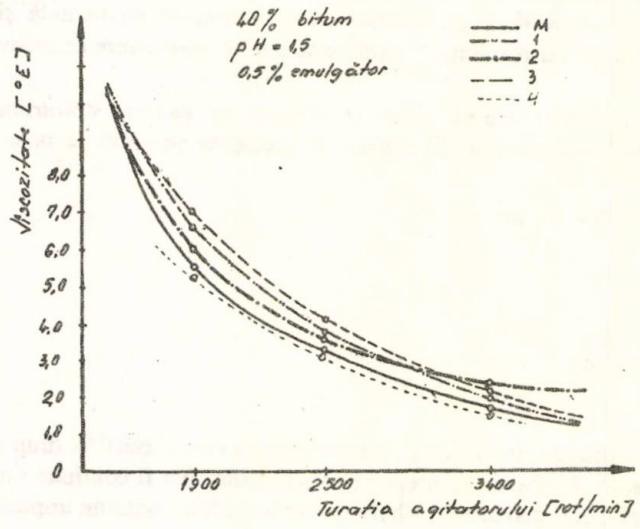


Fig.1 Influența turației agitatorului asupra viscozității emulsiei

Rezultate și discuții

Analizele efectuate la emulsiile preparate s-au realizat conform STAS 8877-72.

Viscozitatea. În cadrul determinărilor efectuate s-a urmărit variația viscozității în funcție de turație și de concentrația bitumului în emulsie și aceasta este reprezentată în figurile 1 și 2.

Din figura 1 se constată că indiferent de emulgatorul utilizat, odată cu creșterea turației agitatorului, viscozitatea scade, tinzând către un palier.

Explicația acestei comportări este că, la turații mici, rezultă particule de bitum mari, care conferă emulsiei viscozități mari; la creșterea turației, dimensiunile particulelor scad, influențând și asupra viscozității care, de asemenea, se micșorează.

Creșterea concentrației de bitum din emulsie influențează viscozitatea în sensul creșterii acesteia, deoarece crește numărul de particule de bitum pe unitatea de volum.

Reziduu pe sită. S-a determinat reziduul emulsiilor pe sita de 0,65 mm. Pentru ca un emulgator să fie bun trebuie ca emulsia rezultată să aibă un reziduu mai mic de 1% pe această sită. Toate emulsiile preparate s-au încadrat în această limită. Reziduul este influențat de turație, concentrația în bitum, dar mai ales de impuritățile existente în materia primă.

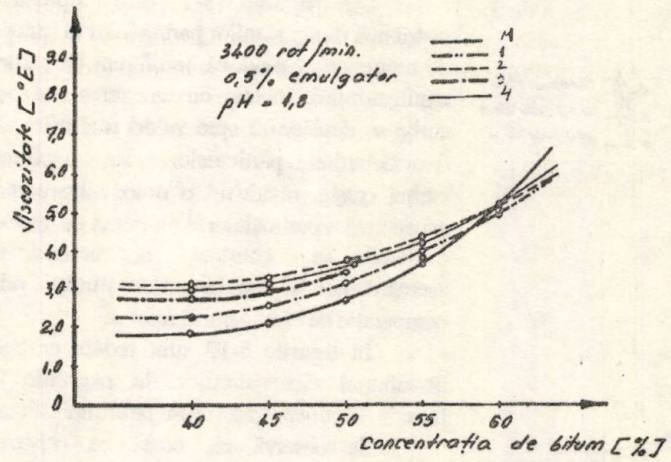


Fig.2. Influența concentrației în bitum a emulsiei asupra viscozității

Granulația. Granulația s-a studiat cu ajutorul microscopului la un grad de mărire de 10^3 și prin fotografierea imaginii de la microscop. Dimensiunile particulelor s-au grupat pe intervale și s-au trasat curbe de distribuție ale dimensiunilor particulelor în funcție de turație și concentrația de emulgator.

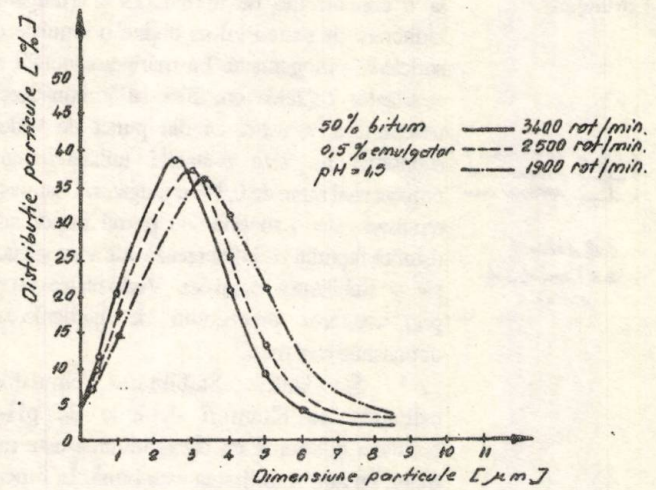


Fig.3. Influența turației agitatorului asupra distribuției particulelor pentru emulgatorul 1

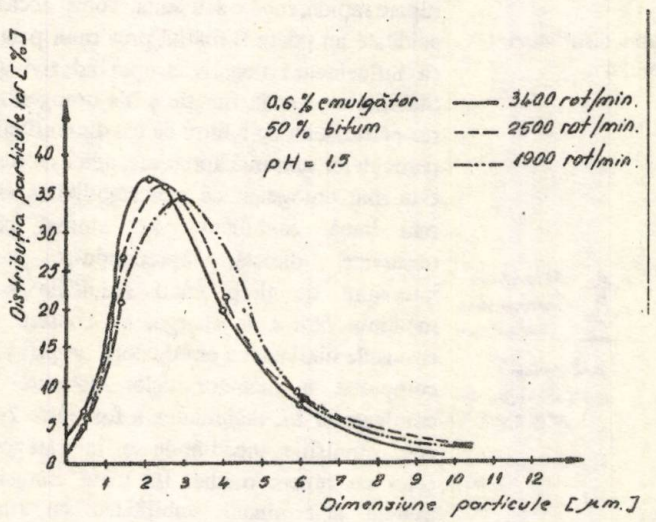


Fig.4. Influența turației agitatorului asupra distribuției particulelor pentru emulgatorul 2

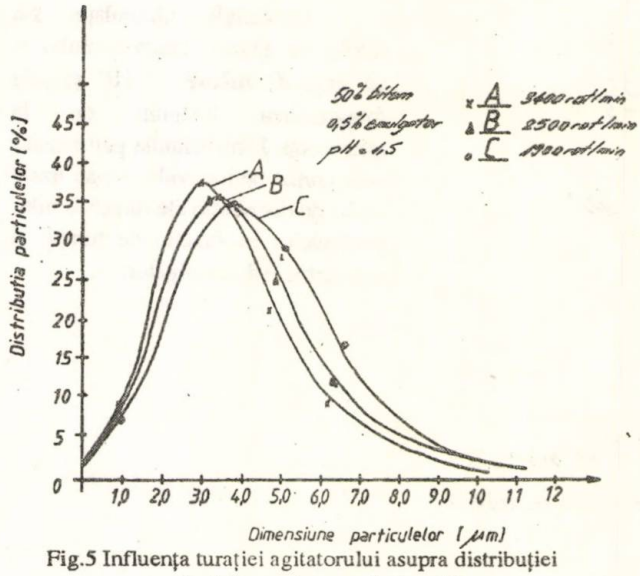


Fig.5 Influenţa turaţiei agitatorului asupra distribuţiei particulelor pentru emulgatorul 3

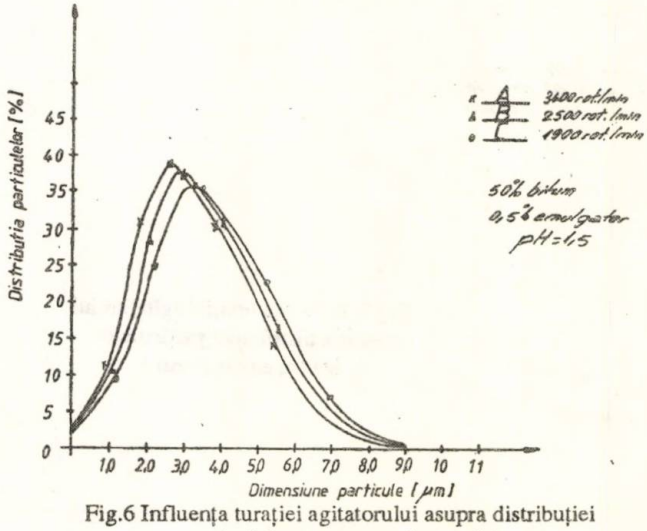


Fig.6 Influenţa turaţiei agitatorului asupra distribuţiei particulelor pentru emulgatorul 4

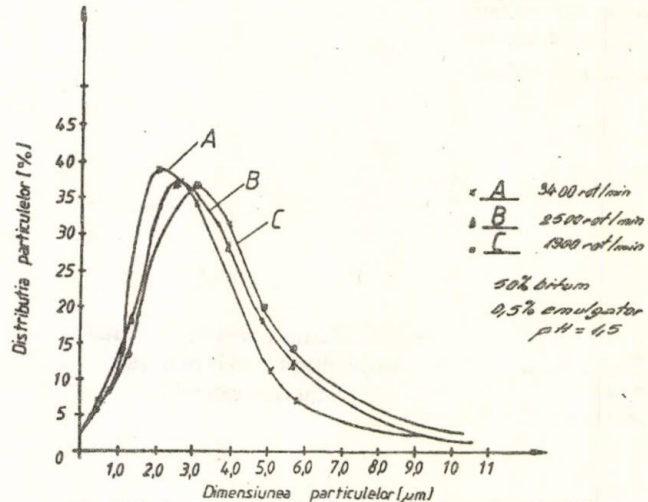


Fig. 7. Influenţa turaţiei agitatorului asupra distribuţiei particulelor pentru emulgatorul M

Din figurile 3-7 care reprezintă distribuţia dimensiunilor particulelor în funcţie de turaţie se observă că, indiferent de natura emulgatorului, odată cu creşterea turaţiei curba se deplasează spre valori mai mici ale dimensiunilor particulelor, iar maximul curbei creşte, rezultând o omogenizare mai accentuată a particulelor. Din punct de vedere calitativ se constată o comportare asemănătoare a emulgatorilor studiaţi prin comparaţie cu emulgatorul martor.

În figurile 8-12 sunt redate curbele distribuţiei dimensiunilor de particule în funcţie de concentraţia emulgatorului utilizat.

Se observă că, odată cu creşterea cantităţii de emulgator, creşte şi maximul curbei, rezultând o omogenizare mai bună. Totuşi, chiar la o concentraţie de numai 0,3% emulgator, indiferent de natura lui se obţine o emulsie cu suficientă omogenitate. La mărirea cantităţii de emulgator calitatea emulsiei se îmbunătăţeşte nesemnificativ, astfel că din punct de vedere economic nu este rentabilă utilizarea unui procent mai mare de 0,3% emulgator. Granulaţia emulsiei este o mărime de primă importanţă, datorită faptului că influenţează atât viscozitatea, cât şi stabilitatea emulsiei. Viscozitatea creşte prin creşterea procentului de particule cu dimensiuni mai mari.

Stabilitatea. Stabilitatea emulsiilor cationice de bitumuri depinde de pH-ul emulsiei şi anume cu cât aciditatea este mai mare, cu atât stabilitatea este bună. În funcţie de *p*H-ul emulsiei se prepară emulsii cu rupere rapidă, medie sau lentă. Totuşi această aciditate nu poate fi mărită prea mult pentru că influenţează negativ asupra adezivităţii. Stabilitatea este în funcţie şi de omogenizarea particulelor de bitum: cu cât dimensiunile particulelor sunt mai apropiate, adică emulsia este mai omogenă, cu atât stabilitatea este mai bună. Stabilitatea s-a studiat prin observare directă, apreciindu-se prin intervalul de timp când emulsiile s-au menţinut fără a se sparge. Se constată că emulsiile obţinute cu emulgatorii proprii s-au comportat asemănător celor obţinute cu emulgatorul M. Stabilitatea a fost între 7-20 zile, emulsiile încadrându-se în categoria celor cu rupere medie. La toate emulsiile trebuie determinată stabilitatea cu mare atenţie pentru a şti exact cât timp pot fi stocate; ruperea unei emulsii într-un rezervor sau într-o cisternă cu care se transportă aduce mari neajunsuri.

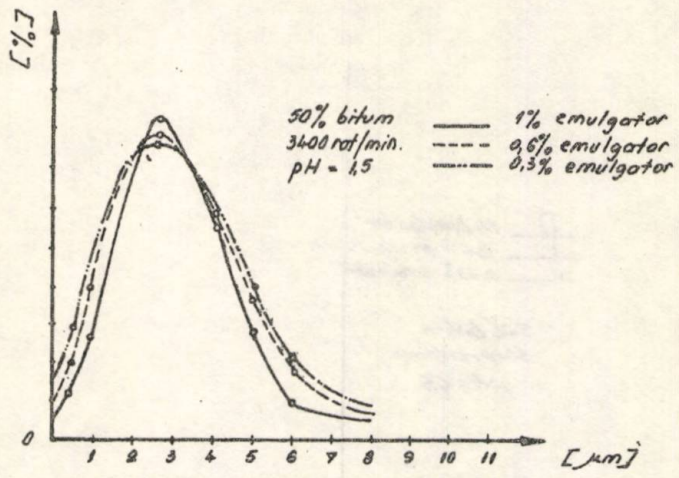


Fig.8 Influența concentrației emulgatorului 1 asupra distribuției particulelor

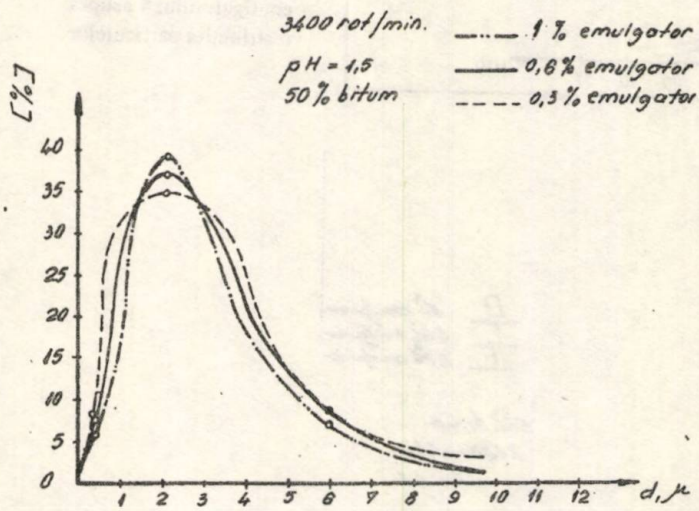


Fig.9 Influența concentrației emulgatorului 2 asupra distribuției particulelor

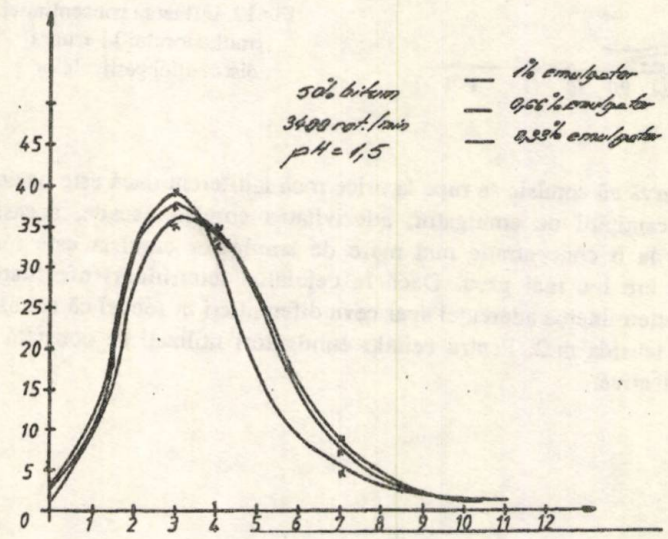


Fig.10. Influența concentrației emulgatorului 3 asupra distribuției particulelor

Adezivitatea. Din punct de vedere al utilizării emulsiilor pentru asfaltări rutiere este de o mare importanță studiul comportării emulsiei respective, când vine în contact cu agregatul mineral.

S-a studiat adezivitatea emulsiilor pe două tipuri de roci: acide (granit și silice) și bazice (bazalt).

S-a ales drept metodă de lucru metoda aplicată de Kraus [27], și anume:

- determinarea după DIN 1995U35 fără amestecare;
- determinarea după DIN 1995U35 cu amestecare;
- metoda prin fierbere de două minute.

Condițiile în care se determină adezivitatea după [27] sunt mai dure decât cele descrise în normele interne [28].

Se utilizează criblura de bazalt, granit și silice de dimensiuni variind între 8 și 15 mm. După spălare și uscare în etuvă la 105°C se introdus timp de o oră sub agitare în emulsia bituminoasă, după care sunt lăsate 10 min. într-un loc ferit de curenți de aer și apoi se introduc în apă. După 24 h respectiv 48 h, se scot și se apreciază vizual, suprafața exprimată în procente rămasă acoperită cu bitum, după efectuarea acestor teste. Un al treilea test este fierberea de două minute în apă a criblurii respective, când este supusă unor condiții chiar mai drastice decât în natură, dar care furnizează date privind calitatea emulsiei obținute. S-au preparat emulsii cu 50% bitum și un *p*H 1,5 la două concentrații emulgator: 0,5% și 1% față de bitum.

În tabelul 1 se prezintă rezultatele determinărilor privind adezivitatea pe cele trei roci.

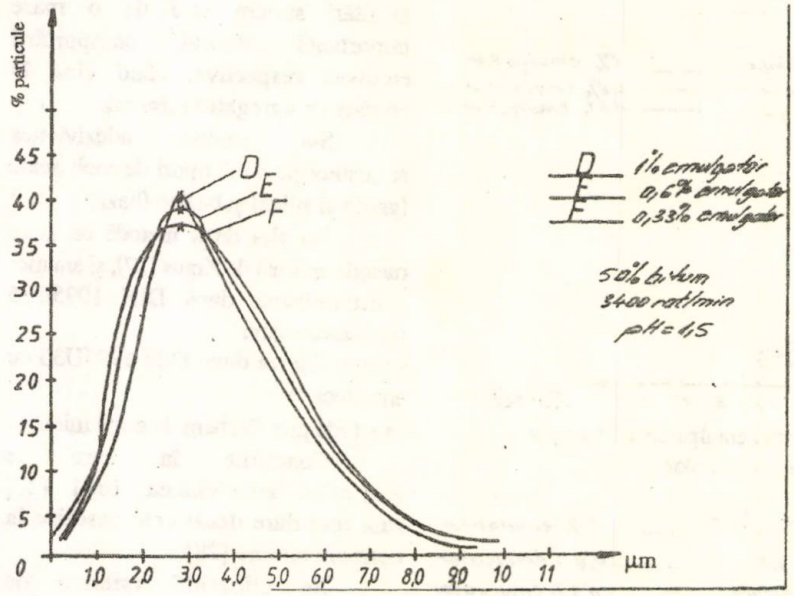


Fig.11. Influența concentrației emulgatorului 4 asupra distribuției particulelor

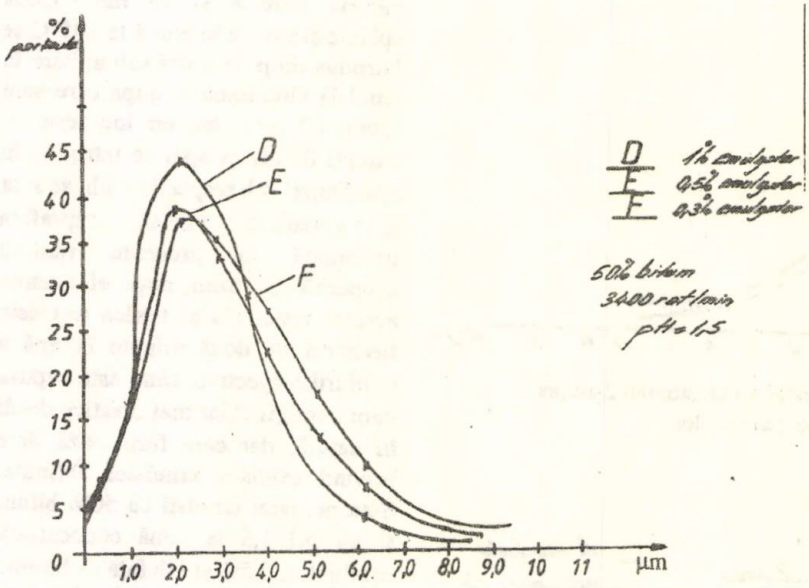


Fig.12. Influența concentrației emulgatorului M asupra distribuției particulelor

Din determinările efectuate se observă că emulsia se rupe la orice rocă indiferent dacă este bazică sau acidă. De asemenea, cu creşterea cantităţii de emulgator, adezivitatea emulsiei scade, această comportare explicându-se prin aceea că la o concentraţie mai mare de emulgator emulsia este mai omogenă, mai stabilă şi astfel ruperea are loc mai greu. Dacă la celelalte determinări efectuate, tensidele s-au comportat asemănător, la determinarea aderenţei apar ceva diferenţieri în sensul că cel mai mult se apropie de emulgatorul martor, tensida nr.2. Pentru ceilalţi emulgatori utilizaţi se constată o adezivitate ceva mai redusă, dar nesemnificativă.

Tabelul 1

PROCENTELE DE SUPRAFAȚĂ ACOPERITE CU BITUM LA CELE TREI ROCI, PENTRU CELE TREI TESTE CU EMULGATORI UTILIZAȚI

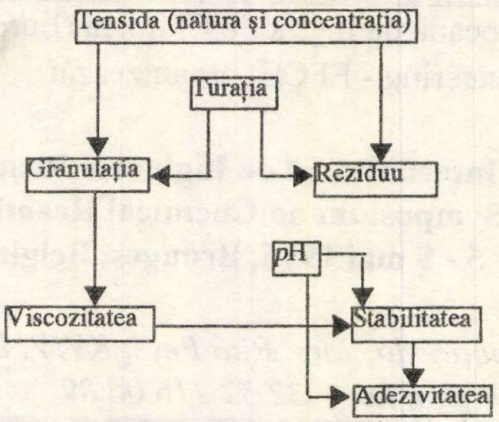
Testul	Concentrație emulgator %	Tipul de emulgator	Denumirea rocii		
			Silice	Bazalt	Granit
fierbere 2 min.	0,5	M	50	62,5	50
		1	62,5	50	25
		2	37,5	50	37,5
		3	37,5	50	25
		4	75	75	87,5
	1	M	37,5	50	37,5
		1	25	50	37,5
		2	25	37,5	25
		3	37,5	50	25
		4	50	50	87,5
24 h în apă	0,5	M	75	87,5	87,5
		1	50	75	37,5
		2	62,5	75	75
		3	12,5	25	0
		4	75	100	100
	1	M	50	62,5	62,5
		1	50	75	75
		2	62,5	75	75
		3	25	50	12,5
		4	62,5	75	87,5
48 h în apă	0,5	M	75	87,5	87,5
		1	50	75	37,5
		2	62,5	75	75
		3	12,5	25	0
		4	75	100	100
	1	M	50	62,5	62,5
		1	50	75	75
		2	32,5	50	50
		3	25	50	12,5
		4	62,5	75	87,5

Concluzii

1. Au fost studiate patru tenside cationice drept emulgatori pentru bitumuri.

2. Tensidele utilizate au dat bune rezultate comparativ cu emulgatorul străin M.

3. Studiul proprietăților emulsiilor obținute a dus la următoarea schemă a influenței diferiților parametri asupra proprietăților.



Toate tensidele, dar îndeosebi tensida nr.2, pot fi folosite cu succes la obținerea de emulsii bituminoase rutiere din clasa celor cu rupere medie.

Bibliografie

1. BERNSTEIN, A.V., Samoproizvolnoe emulgirovanie bitumov, Izd. Naukova Dumka, Kiev. 1989
2. SOROAGA,V., şi RONCEA,A., Petrol şi Gaze, **19**, (supliment) 1967, p. 115
3. BELLANGER,D., Revue Gen. Routes, **30**, nr.41, 1957, p.37
4. HAIMOV,G., Primenenie, transportirovanie neftianih bitumov, Moscova, Izd. Him., 1968
5. STERNBERG,S., LANDAUER,O., şi MATEESCU, C., GEANĂ,D. şi VIŞAN,T., Chimie fizică, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981
6. MĂNDRU,I., şi LECA,M., Chimia macromoleculelor şi a coloizilor, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977
7. LETTERS,K., Z. Kolloid, **182**, nr. 112, 1962, p. 147
8. BERNSTEIN,A.V. şi KUEIMA,M.F., UKR.Him.J. nr. 10, 1969, p.1083
9. xxx P.C.T. Int. Appl. WO 9.117.228, 1991: Cf.Chem.Abstr., **116**, nr.12, 1992, 112348q
10. xxx Brevet Germania, nr.4, 033.272, 1991
11. DOBOZY,O., Tenside, **3**, nr.6, 1966, p. 232
12. DOBOZY,O., Tenside, **6**, nr.3, 1969, p. 143
13. xxx Brevet Belgia nr.671.116, 1966
14. DOBOZY,O., Tenside, **7**, nr.2, 1970, p. 83
15. xxx Brevet Ungaria, nr.150.822, 1964
16. MATHEWS,D.H., J.Appl. Chem. nr. 12, 1962, p. 62
17. xxx Brevet SUA, nr.3.466.247, 1969
18. xxx P.C.T.Int. Appl. WO 9.202.468, 1992: Cf. Chem. Abstr. **116**, nr.20, 1992, 199921t
19. xxx Brevet Anglia nr.1156.793, 1969
20. xxx Brevet URSS nr. 338.538, 1972
21. xxx Brevet Germania nr. 2.206.931, 1972
22. xxx Brevet Germania nr.4.012.605, 1991
23. xxx Brevet R.D. Germană nr. 295.648, 1991
24. HA, T.B., RAHIMIAN, I. şi NEUMAN,H., Erdoel, Erdgas, Kohle, **107**, nr.12, 1991, p.518
25. LETTERS,K., Fette, Seifen, Austrichmittel, **66**, 1964, p.112
26. TAVBERIDZE,F.S., Lakokrasoch.Mater.I.Ih.Primen, nr.4, 1967, p.15
27. KRAUS,H., KLEINERT,H., Tenside, **5**, nr.11-12, 1968, p.336
28. xxx STAS 10969/2-88, Adezivitatea emulsiilor bituminoase faţă de agregatele naturale

Intrat în redacţie : 5 III 1993

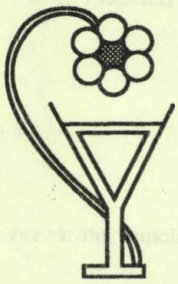
manifestări ştiinţifice

Federaţia Europeană de Inginerie Chimică (European Federation of Chemical Engineering - EFCE) organizează:

Simpozionul Internaţional de Ingineria Reacţiilor Chimice (International Symposium on Chemical Reaction Engineering) 5 - 8 mai 1996, Brouges, Belgia

Relaţii se pot obţine la: Mrs. Rita Peys, KVIV, Desguinlei 214, B - 2018 Antwerpen, fax + 32 32 216 06 89

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, Bucureşti

TEL.: 6365904-6363135- 6181434
FAX: 6752808

Vă oferă pentru sănătatea Dvs din Farmacia Domnului:

Extracte variate din plante medicinale din cultură şi floră spontană, de uz cosmetic şi farmaceutic
Medicamente: Anghirol, Fitodiab, Neuromion, Chelstop
Săpun moale, lichid destinat protecţiei epidermei
Oţet alimentar vitaminizant

Plante, principii active şi medicamente naturale noi

Pătlagina (Plantago lanceolata) în formule terapeutice complexe

Pătlagina prin acţiunile pe care le are datorită conţinutului de substanţe active, intră şi în formularea unor amestecuri de plante denumite în general ceaiuri.

Stabilirea cantităţilor de plante, care intră în amestecuri, impune cunoaşterea ştiinţifică a fiecărei plante, deoarece folosirea unor cantităţi necorespunzătoare poate anula unele efecte terapeutice.

Pe această bază asocierea de plante se face pentru a se obţine o acţiune sinergetică între principiile active ale acestora, realizându-se astfel o însumare de efecte şi deci o calitate în plus a ceaiului respectiv.

Ca urmare, dintre ceaiurile care conţin "Pătlagină", în formularea de amestecuri de plante, se recomandă utilizarea lor în tratarea diferitelor boli:

1 - Tuse şi bronşite de diferite etiologii
Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....10g
• Frunze de plămânărică (Folium Pulmonariae).....10g
• Frunze de fenicul (Fructus Foeniculi)..... 5g
- infuzie obţinută din o lingură de amestec la o cană de apă
- se beau pe zi 2 - 3 căni calde.

Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....5g
• Sunătoare (Herba Hyperici).....5g
• Cimbru (Herba Thymi).....5g
•Flori de ciubotica cucului (Flores Primulae).....5g
- infuzie obţinută din o linguriţă de amestec la o cană de apă
- se beau pe zi câteva căni calde..

Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....20g
•Flori de tei (Flores Tiliae).....20g
•Flori de nalbă (Flores Malvae).....20g
•Frunze de podbal (Folium Farfarae).....20g
•Flori de lumânărică (Flores Verbasci).....20g
- infuzie obţinută din o lingură de amestec la o cană de apă
- se beau zilnic 2 - 3 căni pentru adulţi şi o cană pentru copii.

2 Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....10g
• Flori de soc (Flores Sambuci).....10g
• Vâsc (Folium Viscicum stipites).....10g

• Trei fraţi pătaţi (Herba Violac tricolares).....10g
-macerat, obţinut din o lingură de amestec la o cană de apă care se lasă la temperatura camerei 4 - 5 h.
- se beau pe zi 2 - 4 căni călduţe.

3. - Bronhopneumonie
Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....30g
• Cimbru (Herba Thymi).....10g
• Rădăcină de ciuboţica cucului (Radix Primulae).....20g
• Rădăcină de săpunariţă (Radix Saponariae).....30g
• Fructe de fenicul (Fructus Foeniculi).....10g
- infuzie obţinută din o lingură de amestec la o cană de apă, se fierbe 5 min la foc domol într-un vas acoperit, se filtrează după 15 min şi se îndulceşte cu miere.
- se iau zilnic 2 linguriţe de patru ori, iar copiii câte 2 linguriţe de trei ori pe zi.

4 - Emfizem pulmonar
Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....20g
• Rădăcină de ciuboţica cucului (Radix Primulae).....10g
• Rădăcină de lemn dulce (Radix Liquiritiae).....10g
• Flori de podbal (Flores Farfarae).....10g
• Frunze de podbal (Folium Farfarae).....30g
- infuzie obţinută din o lingură de amestec la o cană de apă care se fierbe 5 min la foc domol şi se filtrează după 15 min
- se beau zilnic 1 - 2 căni.

5 - Afecţiuni ale vezicii biliare (acţiune colagogă)
Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....10g
• Coada calului (Herba Equiseti).....10g
• Fructe de ienupăr (Fructus Juniperi).....10g
• Pelin (Herba Absinthii).....10g
• Coajă de cruşin (Contex Frangulae)..... 5g
- infuzie obţinută din o linguriţă de amestec la o cană de apă
- se beau pe zi 2 căni, una dimineaţa pe stomacul gol şi una seara la culcare.

6 - Diaree
Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....15g
• Troscot (Herba Polygani avicularis).....10g
• Coada racului (Herba Anserinae).....20g
- infuzie obţinută din o lingură de amestec la o cană de apă
- se beau pe zi 2 - 3 căni.

7 - Hemoragii uşoare interne
Rp • Frunze de pătlagină (Folium Plantaginis).....15g
• Mătase de porumb (Stigmata Maydis).....15g
• Iarbă de răchitan (Herba Salicariae).....20g
• Iarbă de coada racului (Herba Anserinae).....20g
• Frunze de urzică (Folium Urticae).....30g
- infuzie obţinută din o lingură de amestec la o cană de apă
- se beau pe zi 2 - 3 căni.

Bibliografie

1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaţilor - Farmacia din cămară, Ed. F&D Stil Commence, Bucureşti, 1995
2. VALNET, J., Tratamentul bolilor prin legume, fructe şi cereale; Ed. Garamond, Bucureşti, 1994
3. GEICULESCU, V., Bioterapie, Ed. Moldova, Iaşi, 1994
4. MOCANU, S., Farmacia naturii, Ed. Militară, Bucureşti, 1993
5. TREBAN, M., Sănătatea din farmacia Domnului, Ed. Hunga - Print, Budapesta, 1993
6. CRISTIAN, N şi OPRESCU, D., Farmacia familiei, Ed. Trans - Pres - Kraul, Bucureşti, 1993
7. DUMITRU, E. şi DUMITRU, R., Terapia naturistă, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1993
8. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M. şi ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, Bucureşti, 1988
9. BOJOR, O. şi ALEXAN, M., Plante medicinale şi aromatice de la A la Z, Ed. Recoop, Bucureşti, 1984
10. RADU, A. şi ANDRONESCU, E., Vademecum fitoterapeutic, Ed. Medicală, Bucureşti, 1984
11. CONSTANTINESCU, C. şi HAŢIEGANU, M., Plante medicinale, Ed. Medicală, Bucureşti, 1978
12. PEICULESCU, M. şi POPESCU, H., Plante medicinale în terapia modernă, Ed. Ceres, Bucureşti, 1978
13. CONSTANTINESCU, C., Plantele medicinale în apărarea sănătăţii, Ed. Coop. Consum, Bucureşti, 1971
14. BEGNINI, R., Pianti medicinali, farmacologia e terapia, Inverno de la Befa, Milano, 1964

LILIANA MANEA

PAVEL PETROV
RADU VÂLCEANU
FLORIN - IOSIF VLAD
SOREL MUREŞAN

Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil

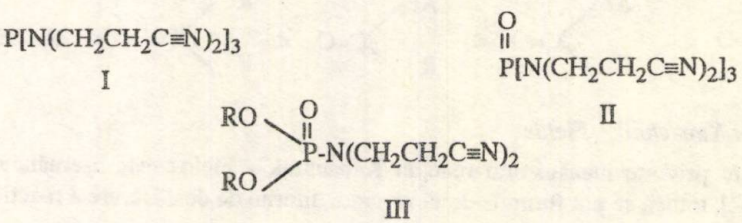
II. Sinteze de O,O-dialchil-N,N-bis (β-cianoetil) amino-alcanfosfonaţi

C.Z.: 542.957

The paper presents three types of 3,3'-imine-dipropionitrile, in a mixture with N,N,N-tris(β-cyanoethyl)-amine, phosphorylation reaction, as it results from the ammonia addition reaction to acrylonitrile. The amines-dialkylphosphite mixture phosphorylation reaction, by interphase transfer catalysis, leads to compounds of the β-cyanoethylateddiesterphosphoromonoamides type. The hexa-β-cyanoethylated phosphono- and phosphoro-triamides are obtained by the reaction of the amine mixture with phosphorus trichloride and oxychloride, respectively.

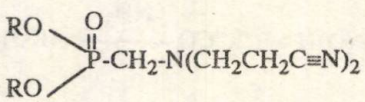
Într-o lucrare precedentă s-a prezentat importanţa cunoaşterii sinergismului dintre fosfor şi alte elemente active (azot, clor, fluor, sulf) ce intră în constituţia unor compuşi organofosforici, în vederea obţinerii unor sisteme reactive ce pot influenţa procesele de combustie, sau a unor aditivi pentru carburanţi, lubrifianţi, ignifuganţi şi stabilizatori pentru polimeri [21].

Pentru studiul comparativ al influenţei structurii chimice în manifestarea efectului sinergetic dintre fosfor şi azot s-a procedat la sinteza unor compuşi cu elemente structurale de tip β-cianoetil din clasa fosfon- şi fosfor - triamidelor şi respectiv din clasa diestero- - fosfor - monoamidelor, compuşi care pot fi reprezentaţi prin formulele I, II şi III:



I II III

În această lucrare sunt prezentate rezultatele experimentale privind sinteza O,O-dialchil-N,N-bis (β-cianoetil)-aminoalcanfosfonaţi reprezentaţi prin formula generală IV:



IV

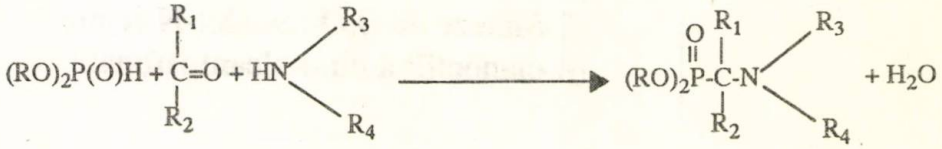
unde, R este rest alchilic.

Metoda generală de sinteză a dialchilaminoalcanfosfonaţilor se bazează pe reacţia Kabachnik - Fields dintre un dialchilfosfit, o combinaţie carbonilică şi o amină secundară [1,2].

Ing. PAVEL PETROV, Laborator Cercetare S.C.-UTT S.A. Timişoara; Prof. dr. ing. RADU VÂLCEANU, Centrul de Chimie Timişoara; ing. FLORIN - IOSIF VLAD, ing. SOREL MUREŞAN, Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială

Chimismul reacției dintre un dialchilfosfit, compusul carbonilic și o amină secundară

Sinteza α-aminoalchilfosfonaților prin reacția dialchilfosfiților cu compuși carbonilici și amine a fost studiată independent de către Kabachnik și Medvedi [1] și respectiv Fields [2]. Reacția globală poate fi reprezentată de ecuația (1):



(1)

unde:

R_1 și R_2 pot fi identici sau diferiți: H, alchil, aril;
R_3 și R_4 pot fi identici sau diferiți: H, alchil, aril;
R = rest alchil.

Reacția Kabachik - Fields poate decurge în condiții blânde printr-o simplă încălzire de scurtă durată a reactivilor în solvenți sau în absența solvenților. Randamentele în α-aminoalcanfosfonați variază în limite foarte largi în funcție de structura reactanților inițiali. Utilizând diferite componente de reacție se pot obține diferite variante structurale de combinații α-aminoalcanfosfonice.

Drept componente aminice se pot folosi:

- amoniac [1], amine alifatice primare și secundare [2], alchilen-diamine și alchilen-poliamine [5], amine aromatice și heterociclice [5,6-8], alcan-diamine [5,9-11], amine funcționale substituite [5,12-14], imidazoline [15].

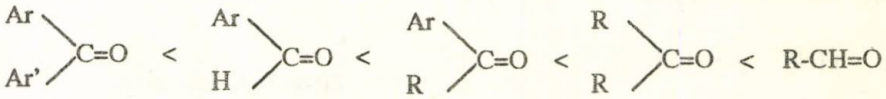
Drept compuși organo-fosforici se pot folosi:

- dialchilfosfiți [1,16,17], etilenclorfosfitul [18], 1,2-propilenglicol-diclorfosfitul, aminoalcanfosfonați [19].

Drept componente carbonilice se pot folosi:

- formaldehida și paraformaldehida [5], aldehide alifatice aciclice, cetone [20], aldehide aromatice [1].

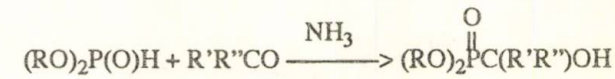
În reacția Kabachnik - Fields activitatea compușilor carbonilici crește în seria:



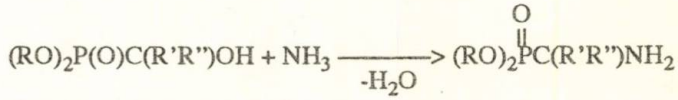
Mecanismul reacției Kabachnik - Fields

Deși în multe privințe mecanismul reacției Kabachnik - Fields este asemănător mecanismului reacției Mannich [22], totuși, se pot formula două variante diferite de desfășurare a reacției:

Varianta A presupune în prima etapă adiția dialchilfosfitului la combinația carbonilică sub influența catalitică a amoniacului, reacția (2), iar în etapa a doua aminarea α-hidroxi-alchilfosfonatului, reacția (3):



(2)



(3)

Varianta B presupune în prima etapă adiția aminei la formaldehidă cu formarea intermediarului N-alchil-hidroxilaminei, reacția (4), iar în etapa a doua reacția intermediarului cu dialchilfosfitul, rezultând dialchil - amino - metanofosfonatul, reacția (5):

$$R''_2NH + CH_2O \longrightarrow R''_2NCH_2OH \quad (4)$$

$$(R'O)_2P(O)H + R''_2NCH_2OH \rightleftharpoons (R'O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}CH_2NR''_2 + H_2O \quad (5)$$

Pe baza acestor scheme, reacţia studiată trebuie încadrată în categoria reacţiilor de tip Michaelis-Becker, în care amina catalizează formarea unui anion dialchilfosfit, puternic nucleofil, iar ruperea legăturii C-OH din a-alchil-hidroxilamina generează un carbocation stabil [3,4], ecuaţiile (6) -(8):

$$R_2NCH_2OH \rightleftharpoons [R_2\overset{+}{N}-CH_2 \longleftrightarrow R_2\overset{+}{N}=CH_2] + OH^- \quad (6)$$

$$(R'O)_2P(O)H \overset{B:}{\rightleftharpoons} [(R'O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}:]^- + BH^+ \quad (7)$$

$$[(R'O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}:]^- + \overset{+}{C}H_2 - NR_2 \longrightarrow (R'O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}CH_2NR_2 \quad (8)$$

Studiul experiemental prezentat descrie sinteza unui dialchilaminoalcanfosfonat pe baza reacţiilor dintre un dialchilfosfit, formaldehidă şi N,N-bis(β-cianoetil) amină, conform ecuaţiilor (9) şi (10):

$$HN(CH_2CH_2C\equiv N)_2 + CH_2=O \longrightarrow HOCH_2N(CH_2CH_2C\equiv N)_2 \quad (9)$$

$$(CH_3O)_2P(O)H + HOCH_2N(CH_2CH_2C\equiv N)_2 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3O)_2P(O)CH_2N(CH_2CH_2C\equiv N)_2 \quad (10)$$

Partea experimentală

În sinteză s-a folosit o soluţie toluenică de dimetilfosfit (Staţie pilot UTT Timişoara), iar drept componentă carbonilică formaldehida, sub formă de soluţie apoasă, (formol 27-37%), respectiv paraformaldehidă 93% (Combinatul Chimic Victoria). Dimetilfosfitul s-a analizat gaz cromatografic, folosind un cromatograf tip Carol-Erba T prevăzut cu detector cromatografic. S-a folosit o coloană de sticlă la lungime l=1,2m şi diametru interior ϕ=4 mm umplutura cu dodecilftalat 10% pe Chromosorb AW-DMCS de 80-100 mesh. Condiţiile de analiză: T_{inj} = 120°C, T_{det} = 160°C, T_{col} = 110°C, debit de gaz purtător (H_2) = 80 ml/min.

Drept componentă aminică s-a utilizat N,N-bis(β-cianoetil)amina în amestec cu N,N,N-tris(β-cianoetil)amina, aşa cum rezultă din reacţia de β-cianoetilare a amoniacului cu acrilonitril (Staţia pilot UTT Timişoara).

Sinteza O,O-dimetil-bis(β-cianoetil)aminometanfosfonatului

Varianta I s-a bazat pe reacţia dintre N,N-bis(β-cianoetil)-amină, soluţie formol 37% şi dimetilfosfit.

Într-un balon de sticlă de 250 ml prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare şi refrigerent de reflux se introduc 100 g soluţie apoasă de formol 37% la temperatura de 40°C. Timp de 3 h, sub agitare, se adaugă 1-2 mol de N,N-bis(β-cianoetil)amina astfel încât temperatura masei de reacţie să nu depăşească 40-43°C. Masa de reacţie se menţine sub agitare timp de 2 h pentru perfectare, după care se distilează sub vid. Peste reziduul rezultat de la distilare se adaugă soluţia toluenică de dimetilfosfit; raportul molar [N,N-bis(β-cianoetil)amina-N-metilolata: dimetilfosfit] = [1:1]. Sistemul de reacţie astfel obţinut se menţine sub agitare la 50°C timp de 3 h, după care masa finală de reacţie se distilează sub vid la t=80°C, p=10 mmHg. Produsul obţinut este un lichid uleios vâscos de culoare slab gălbuie. Randamentul faţă de dimetilfosfit este de 90%. Conţinutul în fosfor al produsului final de reacţie, O,O-dimetil-N-N-bis(β-cianoetil) aminoalcanfosfonat, este de P_{exp} = 12,4% faţă de P_{calc} = 12,6% (corespunzător formulei moleculare $C_9H_{16}N_3O_3P$). Spectrul IR al produsului purificat a scos în evidenţă următoarele benzi: 1460 cm^{-1} (H_3C-O-P); 1440 (P-CH_2-); 1230 cm^{-1} (P=O) şi 2900-3000 cm^{-1} (-C=N).

Varianta II s-a bazat pe reacţia dintre N,N-bis(β-cianoetil)-amina, paraformaldehida şi dimetilfosfit.

Într-un balon de sticlă de 2 l prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare și refrigerent de reflux se introduc 500 ml metanol și 100 g paraformaldehidă 93%. Amestecul de reacție se încălzește până la 40°C, după care se adaugă 3 mol de N,N-bis(β-cianoetil)amină în amestec cu N,N,N-tris(β-cianoetil)amina (raport molar 10:1) și 750 ml soluție toluenică de dimetilfosfit 440 g/l. Se continuă încălzirea până la 50°C, menținându-se agitarea timp de 1 h, după care amestecul final de reacție se distilează sub vid. Randamentul în produsul principal, O,O-dimetil-N,N-bis (β-cianoetil)-aminoalcanfosfonat, este de 90% față de N,N-bis(β-cianoetil)amina.

Rezultate și discuții

Reacția de tip Kabachnick-Fields dintre N,N-bis(β-cianoetil)amina, formaldehida și dimetilfosfit trebuie condusă în două etape:

- în prima etapă are loc metilarea N,N-bis(β-cianoetil)-aminei cu soluție formolică, urmată de eliminarea apei din sistem, pentru a reduce ponderea reacției secundare de hidroliză a dimetilfosfitului, reacția (11);

$$(CH_3O)_2P(O)H + 2H_2O \rightleftharpoons 2CH_3\text{-}OH + H_3PO_3 \quad (11)$$

Adăugarea de metanol într-o etapă anterioară adăugării dialchilfosfitului duce la o îmbunătățire substanțială a randamentului prin defavorizarea reacției secundare (11). Prin adăugare de metanol chimismul reacției se poate reprezenta prin ecuațiile (12) și (13):

$$HN(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 + CH_2{=}O \longrightarrow HOCH_2N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 \quad (12)$$

$$HOCH_2N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_2N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 + H_2O \quad (13)$$

- în etapa a doua are loc condensarea dimetilfosfitului cu metoxi-N,N-bis(β-cianoetil)-metilamina, ecuația (14):

$$(CH_3O)_2P(O)H + CH_3OCH_2N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 \longrightarrow (CH_3O)_2P(O)CH_2N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 + CH_3OH \quad (14)$$

Concluzii

În această lucrare sunt prezentate variantele optime de sinteză a unor compuși organofosforici conținând elemente structurale de tip β-cianoetil pe baza reacției dintre dimetilfosfit, formaldehida și N,N-bis(β–cianoetil)amina. Prezența grupei β-cianoetil conferă substratului proprietăți de intermediar pentru diverse clase de compuși organofosforici. Pe baza rezultatelor obținute s-a demonstrat influența apei în apariția unor reacții secundare de descompunere a dimetilfosfitului, ceea ce demonstrează necesitatea evitării acesteia în sistemul de reacție prin eterificarea metil-hidroxil-aminei cu metanol.

Bibliografie

1. KABACHNIK, M și MEDVENI, T. Ia., Dolk. Akad. Nauk. SSSR, **83**, 1952, p. 689
2. FIELDS, E.K., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1528
3. KORSHUNOV, M.A. și KUZEVLEVA, R.G., Zh. Obsch. Khim., **38**, 1968, p. 2548
4. KOSOLAPOFF, G.N., Organic Phosphorus Copounds, 7, John Willey & Sons., New-York, 1976
5. MOEDNNITZER, K. și IRENI, R.R., J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 163
6. SINFIELD, W.N., JUNGERMANN, E. și GUTTMAN, A.T., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 4088
7. RODNEY, M.D., Brevet SUA, 2959590, 1960; Ref. Zh. Khim., 1962. 5I 379
8. BEDONORE, D., Brevet SUA, 3720489, 1973; C.A. **78** 159670, 1973
9. BECK, T.M., STEMM, U. și SORTOCK, G.E., Brevet URSS 318224, 1972, Ref. Zh. Khim., 1976, 13 N151P
10. CURTIUS, P. și ULRICH, H., Brevet SUA 3905922, 1975; Ref. Zh. Khim. 1976, 13 N 151P
11. MILTON, B.T. și STANLEY, M., Brevet SUA 3555124, 1971; C.A. 74 76257, 1971
12. KABACHNIK, M.I., MEDVEDI, T.Ia., KOZLOVA, C.K. și BELEBUHA, V.S., Izvest. Akad. SSSR Otdel. Khim. Nauk. **43**, 1960, p. 165
13. KIREEVA, A. Yu., JADANOV, B.V., SIDERENKO, V.V. și DIETLOVA, N.M., Zh. Obsch. Khim., **43**, 1973, p. 2508
14. IRANI, R.R., Brevet SUA 3455675, 1969; Ref. Zh. Khim. 1970, 13 N786P
15. REBOWN, N.J. și JONES, E.E., Brevet SUA 3322863, 1976l C.A. 67, 54261, 1967
16. PUDOVIK, A.N. și EVSTAFIEV, G.I., Zhur. Obsch. Khim., **34**, 1964, p. 890
17. KOCHIMAN, W., GUNTER, E. și ROTHLING, T., Z. Chem., **5**, 1976, p. 184
18. KRUEGER, F. și BAUER, L., Brevet SUA 3832393, 1974; C.A. **82**, 112160, 1975
19. ISSLEIB, K. și HONNING, R., Z. Chem. **4**, 1976, p. 150
20. PECK, D.R. și HUDSON, D., Brevet Anglia, 1142294, 1969
21. PETROV, P., VLAD, F., MUREȘAN, S. și VÂLCEANU, R., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 8, 1995, p. 730
22. NENIȚESCU, C.D., Chimie Organică, ediția VIII, I, Ed. Didactică și Pedagogică, 1980, p. 695

Intrat în redacție: 7 II 1993

NISTOR PERESCU
VASILE BARBINTA
DUMITRA LUCAN

Îndepărtarea tri-*n*-butilfosfatului din soluţiile apoase rezultate în procesul de extracţie a elementelor de interes nuclear

C.Z.: 66.061.3:541.28

This paper presents the experiments performed with some solid adsorbents for total or partial removal of small dissolved or physically trained tri-n-butylphosphate (TBP) quantities from the aqueous solutions. The retaining capacity of the adsorbents, having a hydrophobic or hydrophobic induced structure, and macroporous polystyrene-divinylbenzene copolymer matrices, as well as the TBP traces remained in the effluent were determined.

Tri-*n*-butilfosfatul este agentul de extracţie cel mai utilizat în procesele de separare şi purificare, atât a elementelor de interes nuclear din surse naturale sau combustibili nucleari iradiaţi, cât şi a altor elemente şi specii chimice complexe din soluţii apoase [1]. Acesta se foloseşte, în general, diluat în diverse hidrocarburi ca: kerosenul, tetraclorura de carbon etc. şi are o largă aplicabilitate datorită proprietăţilor superioare altor extractanţi, precum: capacitatea de extracţie, selectivitate, stabilitate chimică şi radiolitică etc.

Alături de aceste avantaje superioare, TBP prezintă şi unele dezavantaje determinate atât de solubilitatea lui în apă(0,4 g/l, 25°C), cât şi antrenarea fizică sub formă de dispersii fine sau sub formă adsorbită pe precipitate şi înglobate în acestea. Efectele negative se manifestă atât asupra purităţii produsului de interes nuclear, cât şi asupra operaţiilor ulterioare de concentrare şi uscare, conducând la reacţii puternic exoterme ca urmare a formării unor compuşi explozibili în timpul evaporării la cald.

Din motivele arătate, se impune cu necesitate prevederea unor operaţii care să asigure îndepărtarea cantităţilor de TBP şi a altor compuşi organici din soluţiile apoase cu peste două ordine de mărime faţă de limita de solubilitate; valoarea exactă a concentraţiei tolerabile de mai mulţi factori, printre care se disting: tipul şi destinaţia soluţiilor apoase, economicitatea etc., iar condiţia propusă mai sus se consideră acoperitoare pentru cazul soluţiilor apoase vehiculate în condiţiile de retratare a combustibililor nucleari iradiaţi.

Sunt cunoscute mai multe modalităţi de îndepărtare a catităţilor de TBP din soluţiile apoase ca: antrenarea cu vapori, spălarea cu diluanţi hidrocarbonaţi cu solubilitate foarte mică în apă [2-5], reţinerea pe diferiţi adsorbanţi solizi hidrofobi [6,21].

Reţinerea substanţelor organice pe adsorbanţi solizi constituie o metodă bazată pe migrarea diferenţială a componenţilor dintr-o soluţie într-o fază staţionară solidă cu proprietăţi adsorbante. În acest caz, adsorbţia îndeplineşte rolul de concentrare a unor specii chimice pe o suprafaţă solidă. Această metodă s-a folosit la început doar în scop analitic, la nivel de laborator. Ulterior, pe măsura unei industrii de preparare a adsorbanţilor, această metodă s-a impus cu o pondere din ce în ce mai ridicată în tehnologie [7-12]. Motivul impunerii acestor tehnologii este legat de avantajele metodei: stabilitatea chimică şi simplitatea echipamentelor.

Ing.NISTOR PERESCU, ing.VASILE BARBINTA şi ing.DUMITRA LUCAN, Institutul de Cercetări Nucleare (ICN), Piteşti

Partea experimentală

Reactivi, aparatură şi metode de control

Au fost utilizaţi următorii reactivi chimici:

- kiselgur hidrofobizat, produs de import;
- spume poliuretanice de fabricaţie indigenă;
- copolimeri microporoşi pe bază de stiren-divinilbenzen sub denumirea comercială de copolimer T şi copolimer CA-2P-2T-, preparaţi la Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni - Iaşi;
- tri-*n*-butilfosfat, purum, Fluka, Elveţia;
- azotat de uranil hidratat, G.R.Chempel, Cehoslovacia;
- alcool metilic, p.a., Reactivul Bucureşti;
- alcool etilic, p.a. Chempel, Cehoslovacia;
- tetraclorură de carbon, p.a., Reactivul Bucureşti;
- acetonă, p.a., Reactivul Bucureşti;
- apă demineralizată (0,5 μs/cm);
- coloane pentru adsorbanţi cu Ø 10-20 mm din plexiglas şi sticlă.

Ca aparatură, s-a folosit:

- conductometru, Conductivity motor OK-102/1, Ungaria;
- pompe dozatoare de tip Peripump MTA, Ungaria;
- spectrofotometru;

Ca metode de control, s-au utilizat:

- metoda potenţiometrică Davies-Gray pentru concentraţia de uraniu;
- metoda potenţiometrică pentru determinarea concentraţiei de acid azotic;
- metoda de control conductometric al salinităţii apei;
- metoda spectrofotometrică JR de control a TBP [18, 19];
- metodele de control privind caracterizarea comportării schimbătorilor de ioni STAS 9475, 1-10/1974.

Modul de lucru

Modul de lucru cuprinde operaţii cu caracter general, standardizate şi operaţii cu caracter specific, nestandardizate.

Operaţiile cu caracter general constau în pregătirea adsorbantului, pregătirea coloanei, cât şi controlul procesului de adsorbţie. Acestea se compun din: sortarea adsorbantului, gonflarea, spălarea, umplerea, reglarea vitezei de curgere, controlul străpungerii, determinarea capacităţii de reţinere, eluţia adsorbantului şi pregătirea coloanei pentru un nou ciclu.

Operaţiile cu caracter general au fost efectuate conform standardelor [20], iar o parte din metodele de control utilizate au fost procedurate de autori în alte lucrări[18,19].

Pe baza celor arătate, s-a simplificat descrierea modului de lucru. În acest sens, comportarea la sorbţie a celui mai reprezentativ adsorbant al TBP, copolimer CA-2P-25, poate fi prezentată după cum urmează:

- s-a utilizat o coloană de dimensiunea Ø = 10 mm, conform modelului din STAS 9475-1;
- se umple coloana cu 15 cm^3 adsorbant, cântărind 7,1 g, procedând conform STAS [20];
- adsorbantul, fiind hidrofob, nu prezintă fenomenul de gonflare. Variaţia de volum pe întreaga operaţie de spălare este nulă (ΔV=0);
- spălarea se execută cu apă demineralizată, în sens descendent, până când calitatea apei de intrare este egală cu cea de ieşire;
- ca soluţii reprezentative, des întâlnite în tehnologie, se dau două domenii de concentraţie de uraniu şi acid azotic. O soluţie concentrată în azotat de uranil şi aciditate scăzută, pe intervalul 60-100 gU/l, 0,1-0,3 M HNO_3, respectiv, 70 gU/l şi 0,15 M HNO_3(*A*) şi o soluţie diluată în azotat de uranil şi cu aciditate ridicată, pe intervalul 1 gU/l, 1-3 M HNO_3, respectiv, 1 gU/l, 1 M HNO_3 (*B*);
- saturarea soluţiilor cu TBP se realizează prin amestec la proporţia 10%, sub agitare, într-o pâlnie de separare, timp de 10 min. După separarea fazelor se decantează faza apoasă;
- soluţia se introduce în coloană pe la partea superioară. Menţinerea continuă a lichidului deasupra adsorbantului este realizată datorită construcţiei STAS a coloanei;
- se reglează curgerea la un debit de 1 ml/cm^2 min.;
- procesul de adsorbţie se urmăreşte vizual prin frontul de culoare şi analiza fracţiunilor. Fracţiunile se culeg până se constată prin analogie străpungerea coloanei;

- din evidența fracțiunilor, analiza eluantului și eluatului se determină cantitatea de TBP adsorbită.

TBP_{ads} este volumul total al fracțiunilor *x* concentrația eluantului - volumul total al fracțiunilor *x* concentrația eluatului;

- capacitatea de adsorbție (C_a) se exprimă prin raportul dintre greutatea TBP adsorbit și greutatea adsorbantului din coloană;
- se procedează la operația de afânare a coloanei cu apă de conductivitate 0,5 μs/cm;
- se îndepărtează TBP adsorbit cu alcool etilic (150 cm^3);
- se spală coloana cu apă demineralizată (120 cm^3);
- coloana cu adsorbant, după operațiile menționate se consideră pregătită pentru un nou ciclu de adsorbție.

Rezultate și discuții

Toți adsorbanții utilizați în experimente reține tributilfosfatul. Comportarea lor la reținerea TBP din soluțiile supuse la încercări este diferențială prin: stabilitatea dinamică la mediu, capacitatea de reținere și remanența TBP-ului în soluția trecută peste adsorbant.

Toți adsorbanții supuși testului la cele două medii de lucru au prezentat rezistență chimică, afară de spuma poliuretanică. La concentrația de HNO_3 3M, acest adsorbant prezintă pete negre, ireversibile, ce indică reacții posibile de degradare. La concentrația de 0,5 M HNO_3, adsorbantul nu prezintă aceste aspecte, păstrând capacitatea de reținere la un nou ciclu de utilizare.

La filtrarea unor produși de degradare, atât copolimerul CA-2-P25, cât și copolimerul T, prezintă schimbări de culoare. Această schimbare de culoare nu este determinată de procese de degradare, ci numai de cele de sorbție deoarece, prin desorbție, se constată că fenomenul are caracter reversibil.

Soluțiile utilizate la sorbție au în componență atât elemente hidrofobe (TBP), cât și hidrofile (apa). Aceste molecule sunt angajate într-un proces cinetic de sorbție-desorbție permanent, pe o fază fixă cu caracter, mai mult sau mai puțin hidrofob. Cu cât compusul organic este mai hidrofob, cu atât el va staționa mai mult în faza staționară și va fi antrenat mai puțin de faza mobilă. Acest mecanism răspunde de capacitatea de schimb, fenomenul de străpungere și retenția compusului organic în efluent.

Tabelul reprezintă comportarea adsorbanților la sorbția tributilfosfatului din soluțiile reprezentative utilizate în extracția cu solvenți a actinidelor.

Tabelul 1

Adsorbant	Coloană, Ø mm	Volum adsorbant cm^3	Greutate adsorbant, g	Soluție tip *A/B*	Capacitate de adsorbție gTBP/g.adsorbant
Copolimer CA-2-P25	10	12 8,4	7,1 5	A B	0,47 0,59
Copolimer T	12	23	10	B	0,59
Poliuretan	10 20	15 45	1,3 4,2	A B	0,61 0,67
Kiselgur hidrofobizat	10 10	15 15	5,2 5,2	A B	0,30 0,35

Având în vedere datele din literatura de specialitate [21] referitoare la polimeri microporoși, special sinterizați pentru reținerea substanțelor organice, realizați de firme cu renume în domeniu, rezultă din analiza comparativă cu tabelul 1 că performanțele sorbenților indigeni se apropie de aceștia.

Un factor de calitate al adsorbantului este exprimat și de concentrația TBP rămasă în soluția apoasă după adsorbție.

Uneori, alegerea adsorbantului este condiționată mai mult de acest factor decât de capacitatea de adsorbție. Caracterizarea adsorbanților prin acest indice este concretizată în datele din tabelul 2.

Tabelul 2

Adsorbant	Debit	TBP în efluent, A
Copolimer CA-2-P25	1 ml/min.cm^2	$< 1.10^{-6}$ g/l
Kiselgur hidrofobizat	1 ml/min.cm^2	17.10^{-6} g/l
Spume poliuretanice	1 ml/min.cm^2	20.10^{-6} g/l

Faţă de datele din literatură [21], se constată că adsorbantul CA-2-P25 de producţie indigenă poate depăşi pragul de remanenţă TBP în efluent al răşinilor de tip Lewatit. Întrucât această performanţă se obţine prin micşorarea vitezei de curgere, se impune, pentru utilizări industriale, fie modificarea matriţei pentru favorizarea difuziei, fie modificarea tehnologiei de exploatare cu randament scăzut specifică coloanei în pat fix. Acest aspect trebuie să prezinte interes deoarece, pe plan mondial, există deja instalaţii de testare pentru aplicaţii industriale.

Concluzii

Pe baza analizei rezultatelor experimentale se pot evidenţia următoarele concluzii:

- utilizarea adsorbsanţilor solizi pentru îndepărtarea cât mai înaintată a cantităţilor de TBP din soluţiile apoase întâlnite în procesele de separare prin extracţie cu TBP, este din ce în ce mai mult cercetată şi luată în seamă pentru aplicare industrială.

- dintre adsorbanţii de producţie indigenă cercetaţi în această lucrare s-a constatat că adsorbantul copolimer polistiren-divinilbenzen CA-2-P 25, asigură îndepărtarea înaintată a TBP-ului din astfel de soluţii, permiţând prelucrarea lor ulterioară prin evaporare, precipitare etc., fără să apară complicaţii legate de prezenţa TBP;

- alte tipuri de adsorbanţi fabricaţi în ţară nu satisfac din punct de vedere al remanenţei în efluent, în schimb sunt capabili să reţină cantităţi mari de TBP prezent în soluţie chiar ca fază separată. Aceşti adsorbanţi pot fi folosiţi cu eficacitate în avans protejând pe cei cu remanenţă convenabilă;

- prevederea unor coloane cu astfel de adsorbanţi în procesul de separare pentru "filtrarea" soluţiilor apoase de urme organice înaintea unor operaţii, care impun lipsa practic totală de TBP, constituie o măsură de siguranţă pentru securitatea procesului.

Bibliografie

1. PERESCU,N., Chimia extracţiei cu solvenţi şi aplicaţii, Ed. Academiei, 1985
2. xxx Purex Technical Manual, Hanford Atomic Product Operation, HW-31000, 1955
3. xxx Barnwell Nuclear Fuel Plan (BNFP), Allied-Gulf Nuclear Services, ianuarie, 1974
4. RAYMOND,P., Rapport CEA-R 2404
5. LONG, J,T., Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing, Published by American Nuclear Society, 1978
6. BAUGÄRTNER, IAEA-CN-36/671, Salzburg, 1977
7. BROWNING,D.R., Chromatographie, Ed. Masson Et.Comp., 1971
8. LITEANU, C., Cromatografia de lichide, Ed. Ştiinţifică, 1974
9. ALBERTI,G., IAEA-TECDOC-337, 1985
10. HIMSLEY,A., IAEA-TECDOC-365,1986
11. DOBREVSKI,I.D., IAEA-TECDOC-365,1986
12. MAVRATIL, I.D., IAEA-TECDOC-365, 1986
13. FLETT,D.S., ISEC '86,I-3, RFG, 1986
14. DANESI,P.R., ISEC '88, III,URSS, 1988
15. KANEZOV, H.W. şi MEYER,A., Hydrometallurgy, **3**, 1978, p. 65
16. FUKS,l., J. Rad. Chem., **52**, nr.1, 1975, p.79
17. TAMES,D., ISEC '88, II, Moscova, 1988
18. xxx Technical Manager, Chemical Service, PG. Report 407, 1962
19. xxx Schimbători de ioni, STAS 9475; 1-10/1974
20. OCHSENFELD, W. şi SCHÖN,J., ISEC '88, III

Intrat în redacţie : 25 III 1992

VIORICA MELTZER
RODICA VÎLCU

Caracterizarea termodinamică a unor cristale lichide

2. Derivaţi alchilici ai benzoatului de sitosteril

C.Z.: 541.11/.124

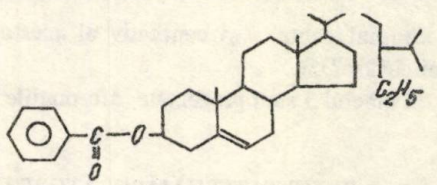
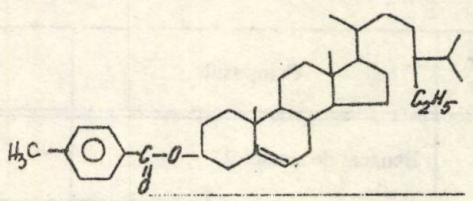
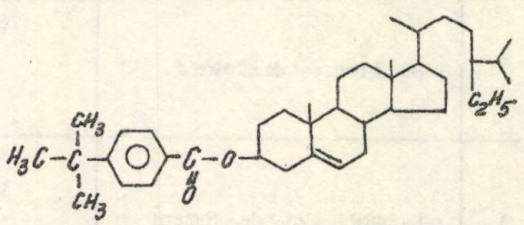
Dynamic Scanning Calorimetry (DSC) and thermal microscopy (TM) studies were performed in order to get the polymorfism diagrams for a series of substances, with liquid crystal properties, derived from sitosterile benzoate.

În scopul continuării preocupărilor de a caracteriza termic unele cristale lichide, în această lucrare se prezintă studiul prin calorimetrie dinamică de baleiaj (DSC) şi termomicroscopie (TM) efectuat de autori pe trei derivaţi de la sitosteril (benzoat de sitosteril, *p*-metil benzoat de sitosteril, *p*-izobutil-benzoat de sitosteril [1].

Structurile chimice ale celor trei compuşi sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

STRUCTURA CHIMICĂ A UNOR CRISTALE LICHIDE DERIVATE DE LA SITOSTEROL [2]

Nr. crt.	Denumirea compusului	Formula moleculară	Masa moleculară, g/mol	Structura chimică
1	Benzoat de sitosteril	$C_{36}H_{54}O_2$	518,83	
2	*p*-Metil benzoat de sitosteril	$C_{37}H_{56}O_2$	532,86	
3	*p*-Izobutil benzoat de sitosteril	$C_{40}H_{62}O_2$	574,94	

Dr.chim. VIORICA MELTZER, prof.dr.ing. RODICA VÎLCU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Substanţele luate în lucru sunt solide la temperatura ambiantă şi se prezintă sub formă de cristale albe strălucitoare de forme şi mărimi diferite.

Interpretarea rezultatelor

Curbele DSC de încălzire şi răcire în aceleaşi condiţii de lucru sunt prezentate în figurile 1-3.

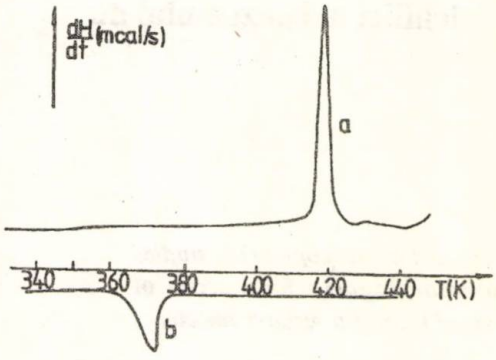


Fig. 1. Curbele DSC pentru benzoat de sitosteril: *a* - încălzire; *b* - răcire

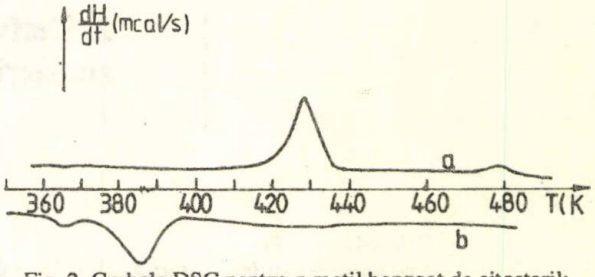


Fig. 2. Curbele DSC pentru *p*-metil benzoat de sitosteril: *a* -încălzire; *b* - răcire

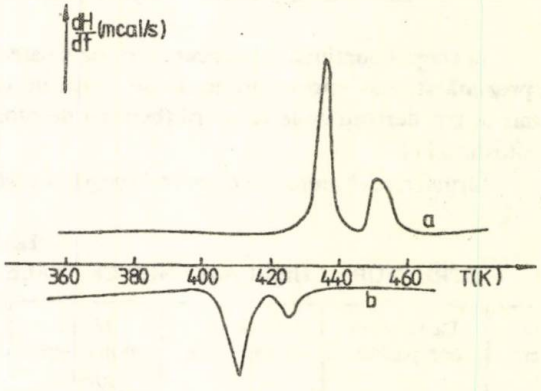


Fig. 3. Curbele DSC *p*-izobutil benzoat de sitosteril: *a* - încălzire; *b* - răcire

Studiul calitativ şi cantitativ al acestor curbe a permis întocmirea tabelului 2 cu rezultate ale determinărilor *DSC*.

În tabelul 3 sunt prezentate informaţiile obţinute prin termomicroscopie pentru cei trei compuşi.

Tabelul 2

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR PRIN DSC PENTRU DERIVAŢII ALCHILICI AI BENZOATULUI DE SITOSTERIL STUDIAŢI

Nr. crt.	Compusul	t, °C		$\Delta^{tr}H$, kcal/mol	$\Delta^{tr}S$, cal/mol K
1.	Benzoat de sitosteril	încălzire	142	3,83	9,22
		răcire	101	2,03	5,42
2.	*p*-Metil benzoat de sitosteril	încălzire	146	2,15	5,14
			202	0,085	0,18
		răcire	119	1,73	4,41
			96	0,098	0,26
3.	*p*-Izobutil benzoat de sitosteril	încălzire	158	1,41	3,27
			175	0,63	1,41
		răcire	162	0,54	1,23
			146	1,35	3,23

Tabelul 3

INFORMAȚII OBȚINUTE PRIN TERMOMICROSCOPIE

Nr. crt.	Compusul	Observații	
		Încălzire	Răcire
1.	Benzoat de sitosteril (lamele)	trece direct în lichid la 148°C	- tranziție la 97°C când se observă o textură planară formată din benzi luminoase și întunecoase fără puncte singulare - are loc schimbarea culorii, devine roșcat
2.	*p*-Metil benzoat de sitosteril (lamele)	-prezintă două tranziții la 146°C și 204°C - are loc schimbarea culorii; alb-gălbui roșu-albastru violet fenomen reversibil la răcire - la 146°C se observă o textură planară	- au loc două tranziții la 118°C și 98°C - la 118°C textura este planară, iar la 98°C este cu nucleu
3.	*p*-Izobutil benzoat de sitosteril (lamele)	- au loc două tranziții la 160°C și 176°C - are loc schimbarea culorii de la roșu la albastru violet, fenomen reversibil la răcire textură planară	- prezintă două tranziții la 166°C și 144°C - la 166°C și 144°C textura vizualizată este planară

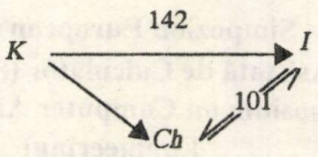
Din datele prezentate în tabelele 2 și 3 se observă o bună concordanță între datele furnizate prin cele două tehnici utilizate.

Entalpia și entropia de tranziție au valori mai mari sau mai mici în funcție de modificările structurale produse de variația de temperatură. În sitosteril benzoați, substituenții din *para* contribuie prin efecte inductiv și electromer la rigidizarea moleculei care are implicații asupra stabilității termice.

Radicalii alchil au efect respingător de electroni + I_s care se transmite prin legătura C-C slăbind în intensitate după trei atomi de C. Radicalul izobutil prezintă un efect respingător de electroni mai puternic decât radicalul metil, mărind stabilitatea termică.

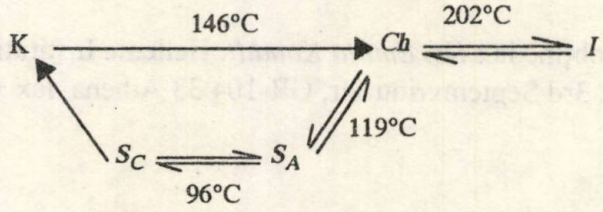
Benzoații de sitosteril substituiți *para* cu radicali alchil au stabilitatea termică descrescătoare în ordinea: *p*-izobutil > *p*-metil > derivatul nesubstituit. Această concluzie poate fi verificată experimental urmărind datele din tabelul 2, datele DSC fiind mult mai precise decât cele TM. Din toate aceste date se pot trage concluzii importante asupra polimorfismului compușilor studiați.

Astfel mezomorfismul monotrop al benzoatului de sitosteril se poate prezenta schematic astfel:



K - cristal
I - lichid izotrop
Ch - fază colesterică

În ceea ce privește derivatul *p*-metil benzoatul de sitosteril, faza colesterică este mezofază enantiotropă iar monofazele smectice S_A și S_C sunt monotrope:



Intervalul colesteric este de 56°C, iar picul pentru tranziția I —> Ch este extrem de mic (necalculabil) în condițiile de lucru.

Polimorfismul enantiotrop pentru *p*-izobutil benzoatul de sitosteril poate fi reprezentat prin schema:

$$K \underset{}{\overset{158°C}{\rightleftharpoons}} Ch \underset{162°C}{\overset{175°C}{\rightleftharpoons}} I$$

Intervalul colesteric pentru acest produs este de 17°C. Deci în această serie stabilitatea termică scade de la derivatul *para* substituit cu izobutil la derivatul nesubstituit, temperaturile de tranziție scad corespunzător:

$$158°C > 146°C > 142°C$$

O dovadă în plus pentru stabilirea acestei succesiuni este reprezentată de valorile entalpiei de tranziție $\Delta^{tr}H$.

Comportarea mezomorfă, în general, și stabilitatea termică, în special, sunt influențate de diverși factori printre care și de natura grupărilor de atomi terminale din moleculele nezogenilor [3-4].

Bibliografie

1. VÎLCU, R. și MELTZER, V., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 9, 1995, p. 817
2. NENIȚESCU, C.D., Chimie Organică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, II, 1974, p. 864
3. GRAY, W.G., J. Phys. **36**, 1975, p. 337
4. LECLERC, M., BILARD, J. și JAQUES, J., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **8**, 1969, p. 367

Intrat în redacție: 22 VI 1995

manifestări științifice

☞ Sub auspiciile Federației Europene de Inginerie Chimică se va organiza:

Al VI-lea Simpozion European de Inginerie de Proces Asistată de Calculator (Sixth European Symposium on Computer Aided Process Engineering)
27-29 mai 1996, Rhodes, Grecia

Relații se pot obține la : *Dr. Emilia Kondili*, Hellenic Institution of Chemical Engineers, 36, 3rd Septemvriou Str, GR-104 33 Athens, fax + 301 821 62 42

MARIA NEGOIU

Pigmenți din oxizi de fier

C.Z.: 667.622.1:546.723.722

The valorification of the iron oxides, resulted in the process of the nitroderivatives reaction as pigment was studied. The compositions of these materials, thermal analysis, X spectroscopy, the absorbtion spectras, the size of the particles, the number in oil, the capacity of dispersion were determined. A technological process for the transformation of the iron oxides into the pigments was proposed.

În sinteza *p*-fenilendiaminei, a acidului diaminostilbendisulfonic, a acizilor Cleve se utilizează șpan de fier pentru reducerea unor nitroderivați, precursori ai aminelor. Rezultă un șlam de oxizi de fier. Au fost studiate caracteristicile acestor materiale și posibilitatea transformării lor în pigmenți pe bază de oxizi de fier. Utilizarea acestor materiale se impune datorită cantităților mari rezultate la unele întreprinderi industriale.

Partea experimentală

Studiile experimentale s-au efectuat atât pe șlamurile rezultate în procesele industriale de reducere a nitroderivaților, cât și pe produsul obținut în urma prelucrării în scopul utilizării lui ca pigment.

Compoziția în oxid de fier a șlamului s-a determinat gravimetric prin dizolvarea probelor în acid clorhidric la cald în prezență de apă oxigenată. Precipitarea s-a făcut cu hidroxid de amoniu. Precipitatul spălat și uscat este apoi calcinat la 900°C.

Prelucrarea șlamului s-a făcut prin experimentarea mai multor variante privind succesiunea operațiilor de tratare, precum și temperatura la care s-a făcut calcinarea produsului finit. În urma acestor studii s-a propus o metodă simplă și eficientă: cântărire, spălarea cu apă prin agitare la 100°C, decantare, tratare, uscare, calcinare la 900°C, sitare și ambalare.

Spălarea șlamului s-a controlat prin determinarea conținutului de amine în apele de spălare. Analiza aminelor (tabelul 1) s-a realizat prin titrarea în mediu acid cu $NaNO_2$ n/2 în prezență de hârtie iod amidonată. Se trage concluzia că sunt suficiente patru spălări pentru a îndepărta complet aminele din material.

Tratarea șlamului spălat s-a făcut cu un amestec de acetat bazic de aluminiu și silicat de sodiu în raport molar de 1:1. Cantitatea din acest amestec a reprezentat 1% din șlam.

Analiza röntgenografică s-a realizat cu un aparat TUR M-64 cu tub CoK_α cu $\lambda = 1{,}78822$ Å la o tensiune de 30 kV și 30 mA. Confruntarea liniilor respective s-a făcut după catalogul ICPDS 17-536 pentru goethit, după catalogul ICPDS 4-775 și 24-81 pentru γ-Fe_2O_3 și ICPDS 26-792 pentru γ-FeOOH.

Dimensiunile particulelor au fost determinate cu un microscop electronic de transmisie tip TESLA BS-540. Tensiunea de accelerare la care s-a lucrat a fost de 80 kV. Pulberea fină de culoare roșie brună trecută prin sita de 100 μm și dispersată în apă distilată a fost depusă pe o grilă de cupru de diametru $\phi = 3{,}2$ mm. Suprafața grilei a fost inițial acoperită cu un strat suport de peliculă plastică de Formvar (1% în cloroform). Fotografierea s-a făcut pe plăci de sticlă de tip ORWO-EV-2 cu dimensiuni 6,5x9 cm.

Indicele de ulei s-a determinat conform STAS 7948-67, partea a V-a.

Capacitatea de dispersie s-a efectuat conform STAS 7948-70, partea a II-a.

Conf. dr. MARIA NEGOIU, Universitatea București. Facultatea de Chimie

Tabelul 1
ANALIZA AMINELOR

Varianta	Nr. spălări	Vol. $NaNO_2$ n/2 (ml)		
I	1 3 4 5 7	5,45 0.6 0 0 0	5,5 0,4 0,1 0 0	5.7 0,5 0,1 0 0
II	1 3 5	5,75 0,5 0	5,8 0,3 0	5,45 0,4 0
III	1 3 5	5,6 0,5 0	5,7 0,4 0	5,8 0,3 0

Tabelul 2
ANALIZA GRAVIMETRICĂ A ŞLAMULUI

Nr. crt.	Şlam cântărit, g	Fe_2O_3 găsit, g	Fe_2O_3 %
1.	0,1050	0,0863	82,19
2.	0,2145	0,1778	82,88
3.	0,1522	0,1252	82,32
4.	0,0945	0,0781	82,64
5.	0,1520	0,1251	82,30

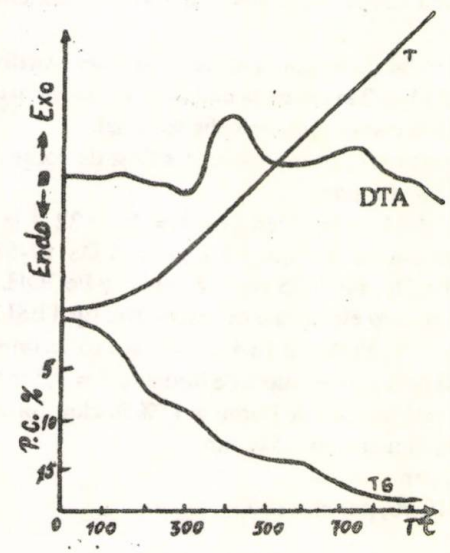


Fig. 1. Analiza termică

Carcaterizarea şlamului de oxid de fier

Studiul şlamului s-a făcut prin determinarea compoziţiei, analiza termică şi röntgenografică.

Rezultatele analizei gravimetrice privind conţinutul în oxid de fier sunt prezentate în tabelul 2.

Prin calcinarea materialului la 100°C, până la o pondere constantă, se observă că nu se pierde întreaga cantitate de apă, fapt cunoscut în literatură [1].Analiza termică este prezentată în figura 1. Primul efect endoterm de pe curba DTG este datorat deshidratării compusului cu pierderea apei din reţea. Celelalte două efecte corespund transformării lepidocrocitului γ-FeOOH în γ-Fe_2O_3 cubic şi acesta în α-Fe_2O_3 romboedric. Această evoluţie este cunoscută [2]:

γ-Fe_2O_3 (cubic)—> α-Fe_2O_3 (romboedric); ΔH = -6 Kcal/mol

Tabelul 3

DATE RÖNTGENOGRAFICE PENTRU ŞLAM

Nr. crt.	α-FeOOH	γ-Fe_2O_3	γ-FeOOH
1.	4,98		
2.	4,18(100)		
3	3,38(10)		3,38(10)
4.	2,96(30)	2,95(30)	
5.	2,69(30)		
6.	2,58(8)		
7.	2,49(25)		2,49(16)
8.	2,46(25)		
9.	2,25(10)		
10.	2,19(20)	2,08(20)	

Se observă din diagramă că la temperatura de 900°C reziduul este stabil termic.

Datele analizei röntgenografice, prezentate în tabelul 3, arată că şlamul analizat conţine în principal goethit (α-FeOOH), urme de γ-Fe_2O_3 şi de lepidocrocit (γ-FeOOH). Aceasta este în concordanţă cu datele din literatură care prevăd posibilitatea transformării:

$$2\gamma\text{-FeOOH} \longrightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 + H_2O + 5\ \text{kcal}$$

Caracterizarea pigmentului de Fe_2O_3

Pigmentul roşu obţinut prin calcinare la 900°C a fost supus unor determinări specifice pigmenţilor ca indice de ulei, capacitatea de dispersie, dimensiuni de particule etc. S-au înregistrat, de asemenea, spectrele de absorbţie în vizibil (fig. 2.)

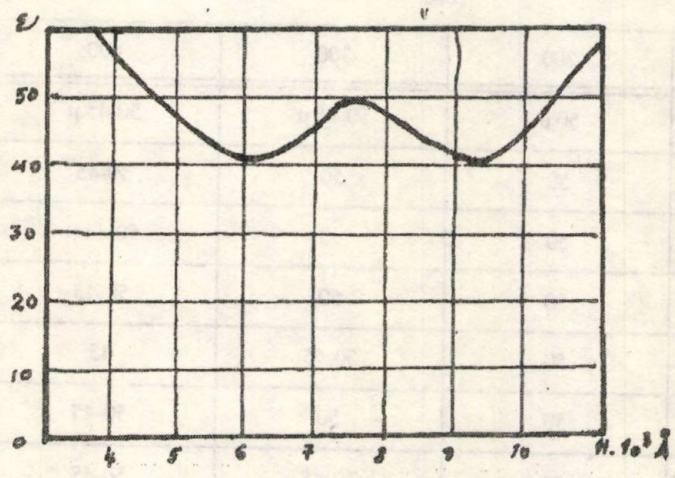


Fig. 2. Spectrul de absorbţie al Fe_2O_3

Având în vedere faptul că starea fundamentală a Fe^{3+} (izoelectronic cu Mn^{2+}) este ^6S, tranziţiile de la acest termen la cuadrupleţii superiori sunt interzise de spin şi interzise Laporte. În majoritatea oxizilor şi oxohidroxizilor, ionul Fe^{3+} se găseşte în înconjurare octaedrică şi rar tetraedrică. Diagrama nivelelor energetice pentru configuraţia electronică $3d^5$ este aceeaşi pentru complecşii tetraedrici ca şi pentru cei octaedrici cu câteva detalii care le diferenţiază [3].Se observă în spectru o singură bandă care se poate atribui unei tranziţii de la termenul fundamental ^6S la un termen superior de cuadruplet [4]. Culoarea compusului este în acord cu domeniul său de absorbţie. Intensitatea

culorii depinde de textura compusului, de dimensiunile cristalelor, de metodele de preparare. Spectrul de absorbție al α-Fe_2O_3 prezintă o singură bandă de absorbție în vizibil [5].

Calitățile de pigment ale Fe_2O_3 depind de imperfecțiunile rețelei, de impurități, de dimensiunile particulelor [6].

Măsurătorile realizate pe plăcile fotografice au permis stabilirea formei "baghetă" a cristalelor, precum și încadrarea dimensiunilor acestora în domeniile:

$$0{,}05\ \mu \leq a \leq 0{,}2\ \mu$$
$$0{,}3\ \mu \leq b \leq 0{,}5\ \mu$$

Deci materialul prezintă o bună omogenitate cu dimensiuni de ordinul zecimilor de micron [7].

Indicele de ulei pentru pigmentul obținut (tabelul 4) are o valoare comparabilă cu cea indicată în literatură [1] pentru pigmentul roșu de Fe_2O_3 (15-40 ml/100g).

Gradul de dispersie a pigmentului în liant influențează nuanța, luciul și puterea de acoperire. Se observă că valorile obținute sunt practic independente de varianta aplicată (tabelul 5).

Tabelul 4
INDICELE DE ULEI

Varianta	Indice		
I	27,9	27,1	27,6
II	29,76	29,9	29,1
III	29,76	29,1	29,5
IV	40,9	40,2	40,5
V	31,6	31,6	31,5
VI	40,9	40,2	40,5
VII	27,9	27,5	27,6

Tabelul 5
CAPACITATEA DE DISPERSIE

Varianta	Ture			
	100	200	300	400
I	50 μ	50 μ	50-45 μ	50-45 μ
II	50	50	50	50-45
III	50	50	50	50-45 μ
IV	50	50	50	50-45
V	50	50	50-45	45
VI	50	50	50	50-45
VII	50	50	50-45	50-45

Concluzii

Se poate afirma că şlamul obţinut la reducerea unor nitroderivaţi cu şpan de fier poate fi transformat prin procedee simple şi economice într-un pigment de Fe_2O_3 de culoare roşu-vişiniu.

Determinări specifice pigmenţilor ca indice de ulei, capacitate de dispersie, dimensiuni de particule ş.a. atestă buna calitate a pigmentului obţinut.

Calcinarea materialului într-un cuptor rotativ cu insuflare de aer este în măsură să îmbunătăţească şi mai mult calităţile de pigment ale Fe_2O_3 obţinut.

Bibliografie

1. ORBAN, N., Pigmenţi anorganici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974
2. FERRIER, A., Compt. Rend., nr. 258, 1964, p. 3288
3. NEGOIU, D. şi FURLANI, C., Lincei - Rend. Sc. fis. mat. e. nat., 1963, p. 33
4. SCHLÄFER, H.L., Z. Phys. Chem. N.F., 4, 1955, p. 116
5. MARTINS, M. şi KISBY, C., 8-Symp. Appl. Spect., Ottawa, 1961, p. 16
6. LOBANOVA, L.B., KALINSKAYA, T.V. şi KOTIKOV, V.S., Lakokras. Mater. Ikh. Primen, nr. 6, 1980, p. 16
7. ZATOUT, A.A. şi HUSSIEN, M., Chem. Petro - Chem. J., 12, nr. 2. 1981, p. 37

Intrat în redacţie: 20 V 1992

Cronică

AL V-LEA COLOCVIU NAŢIONAL PENTRU PROTECŢIA ATMOSFEREI

Societatea Română pentru Protecţia Atmosferei (SOROPA) a organizat al V-lea Colocviu Naţional pentru Protecţia Mediului, care a avut loc la Bucureşti, în zilele de 15-17 noiembrie a.c.

Pe parcursul celor trei zile ale colocviului, în program au fost incluse un număr de 51 comunicări tehnico- ştiinţifice, aparţinând unui număr de 96 de autori şi o masă rotundă cu titlul " Impactul circulaţiei rutiere asupra poluării".

La colocviu au participat şi specialişti din Franţa , care au legături de colaborare cu colegii din România.

Tematica comunicărilor s-a axat pe protecţia atmosferei şi a abordat următoarele aspecte:

- Reducerea / valorificarea noxelor de SO_2, No_x, CO_2 şi a pulberilor din unele sectoare ale industriei chimice, industriei petroliere, energeticii etc;
- Metode de depoluare şi de protecţie a mediului;
- Valorificarea unor produse reziduale cu impact negativ asupra mediului;
- Înlocuirea unor agenţi frigorifici, care distrug pătura de ozon, cu produse mai puţin agresive;
- Simularea şi monitorizarea determinării unor poluanţi atmosferici;
- Metode de analiză şi control;
- Tehnologii de reţinere şi neutralizare a noxelor;
- Poluarea zonelor urbane;
- Legislaţie;
- Atragerea tineretului către domeniile legate de cercetarea şi ingineria mediului.

Conţinutul lucrărilor prezentate, discuţiile purtate pe marginea acestora şi cele de la masa rorundă au reliefat preocupările specialiştilor de a găsi metodele optime pentru prevenirea poluării mediului şi a reducerii noxelor din diferite sectoare de activitate.

Colocviul s-a dovedit a fi un for al specialiştilor din domenii multidisciplinare, la care aceştia s-au întâlnit pentru un larg schimb de idei, pentru ca impreună să contribuie la realizarea protecţiei mediului.

Cu ocazia colocviului a avut loc şi adunarea generală a societăţii, decernarea premiilor anuale SOROPA şi alegerea colegiului director al societăţii.

Trebuie menţionat că SOROPA editează un buletin de o înaltă ţinută tehnico-ştiinţifică, care a ajuns la numărul 3.

C.-A. Cociaşu

GABRIELA MOCIOACĂ
OLIVIU POPA
ION DOCA
ION MIU

Studiu asupra procesului de obţinere a azotatului de potasiu din azotat de calciu

I. Studiul echilibrului lichid-solid

C.Z.: 661.832.42

The paper presents the liquid - solid equilibrium of the potassium chloride - calcium nitrate, calcium chloride - potassium nitrate quaternary system in water at 25°C and atmospheric pressure. The results obtained allowed the parameters identification, as well as to establish their influence upon the evolution of the process of potassium nitrate production from potassium chloride and calcium nitrate, got as intermediate product in the nitric attack complex fertilizers manufacture.

După cum este cunoscut, azotatul de potasiu este un îngrăşământ de potasiu fără clor, fiind necesar în agricultură datorită calităţilor sale agrochimice foarte bune, în special la culturile afectate de ionul clor cum ar fi cea a cartofului, tutunului, viţei de vie, culturilor din sere şi solarii.

Industrial, azotatul de potasiu se obţine prin tratarea clorurii de potasiu cu acid azotic, cu azotaţi (de sodiu sau amoniu), cu sulfat de amoniu sau prin schimb ionic.

Existenţa unor capacităţi importante de producţie de îngrăşăminte complexe N- P şi N - P - K prin procedeul cu atac nitric al rocii fosfatice, în care, într-o anumită fază, apare intermediar azotatul de calciu, deschide posibilitatea obţinerii şi a azotatului de potasiu prin reacţia de dublu schimb:

$$(KCl)_2 + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons (KNO_3)_2 + CaCl_2 \qquad (1)$$

În această lucrare se studiază echilibrul lichid-solid al acestui proces. Cercetarea echilibrului procesului de obţinere a azotatului de potasiu pe această cale, respectiv cunoaşterea mărimilor care caracterizează starea de echilibru, prezintă o importanţă deosebită pentru conducerea procesului industrial deoarece permite stabilirea condiţiilor necesare obţinerii valorilor maxime pentru gradul maxim de transformare a potasiului [1,2].

Calculul echilibrului procesului

În cazul de faţă, obţinerea azotatului de potasiu din azotat de calciu (soluţie) şi clorură de potasiu (solid) reprezintă un proces de tip dizolvare - reacţie şi creştere de germeni [1] pentru care se poate scrie ecuaţia caracteristică sub forma:

$$[KCl + A_1'']_s + [Ca^{2+} + (NO_3^-)_2 + H_2O + A_2'']_l \longrightarrow [KNO_3]_s + [Ca^{2+} + (NO_3^-)_2 + K^+ + Cl^- + Ca^{2+} + (Cl^-)_2 + K^+ + (NO_3^-) + H_2O + A_1'' + A_2'']_l \qquad (2)$$

cu distingerea următoarelor procese elementare de transformare:

Ing. GABRIELA MOCIOACĂ, ing. OLIVIU POPA, ing. ION DOCA, ing. ION MIU,
CHIMENERG S.A. Craiova

$$[KCl]_s \rightleftharpoons [KCl]_l \quad (3)$$

$$2KCl + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2KNO_3 + CaCl_2 \quad (4)$$

$$[KNO_3]_l \rightleftharpoons [KNO_3]_s \quad (5)$$

Pentru calculul echilibrului *l-s* al acestui proces s-a neglijat prezența impurităților din soluția de azotat de calciu și din clorura de potasiu astfel că sistemul poate fi considerat a fi constituit din patru săruri și apă care, adus în stare de echilibru, poate fi reprezentat sub forma:

$$[(K^+)_2 + (Cl^-)_2 + Ca^{2+} + (NO_3^-)_2]_l \rightleftharpoons [(KNO_3)_2]_s + [K^+ + (NO_3^-)_2 + Ca^{2+} + (Cl^-)_2]_l \quad (6)$$

Pentru acest sistem, în calculul echilibrului s-au utilizat datele de echilibru existente în literatură [3] - pentru sistemul cuaternar la temperatura de 25°C și presiunea $p = 1$ - prezentate sub formă de diagramă în figura 1.

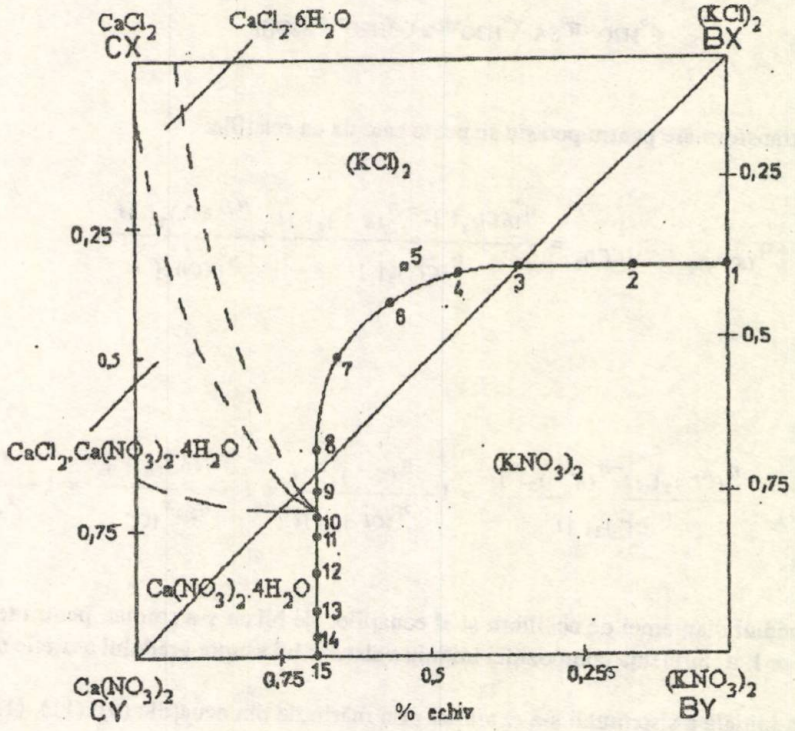


Fig. 1. Diagrama de echilibru a sistemului cuaternar $(KCl)_2$-$Ca(NO_3)_2$-$CaCl_2$-$(KNO_3)_2$ în apă, $t = 25°C$, $p = 1$ at

În scopul calculării gradului teoretic de transformare a potasiului s-au elaborat ecuațiile de bilanț de masă ale căror principii generale au fost publicate în literatură [1,4].

Pentru reacția de dublu schimb (1) se poate scrie:

$$n^0_{(K^+)2} + n^0_{(Cl^-)2} + n^0_{(Ca2+)} + n^0_{(NO3^-)2} + n^0_{H2O} \longrightarrow n_{(KNO3)2[]s} + [n^0_{(K^+)2} + n^0_{(Cl^-)2} + n^0_{(Ca2+)} + n^0_{(NO3^-)2} + n^0_{H2O}]_{[]l} \quad (7)$$

sau sub formă de fracții molare utilizând notațiile:

$$n^0_{(K^+)2} + n^0_{(Cl^-)2} + n^0_{(Ca^2+)} + n^0_{(NO3^-)2} = n^0_{SA} \text{ și}$$

$$n_{(K^+)2} + n^0_{(Cl^-)2} + n^0_{(Ca^2+)} + n_{(NO3^-)2} = n_{SA}$$

înmulțind termenul 2 al ecuației (7) cu $\frac{n_{SA}}{n_{SA}}$

și împărțind toată relația (7) cu n^0_{SA}

$$x^{o}_{(K^{+})2} + x^{o}_{(Cl^{-})2} + x^{o}_{(Ca^{2+})} + x^{o}_{(NO3^{-})2} + x^{o}_{H2O} = \frac{n_{(KNO_3)2[\,]s}}{n^{o}_{SA}} + \frac{n_{SA}}{n^{o}_{SA}} \quad [x^{o}_{(K+)2} + x_{(Cl-)2} + x_{(Ca2+)} +$$

$$+ x_{(NO3-)2} + x_{H2O}]_l \tag{8}$$

din care se pot deduce relaţiile de bilanţ pe componente:

$$\Pi^{o}_{(K+)2} = \Pi^{o}_{(KCl)2} = \Pi^{o}_{SA} \cdot x^{o}_{(K+)2} = \Pi_{(KNO3)2[]s} + \Pi_{SA} \cdot x_{(K+)2} = \Pi_{(K+)2[]s} + \Pi_{(K+)2[]l} = \Pi_{(Cl-)2[]l} \tag{9}$$

$$\Pi^{o}_{(Cl-)2} = \Pi^{o}_{(KCl)2} = \Pi^{o}_{SA} \cdot x^{o}_{(Cl-)2} = \Pi_{SA} \cdot x_{(Cl-)2} = x_{(Cl-)2[]l} \tag{10}$$

$$\Pi^{o}_{(Ca2+)} = \Pi^{o}_{Ca(NO3)2} = \Pi^{o}_{SA} x^{o}_{(Ca2+)} = \Pi_{SA} \cdot x_{(Ca2+)[]l} \tag{11}$$

$$\Pi^{o}_{(NO3-)2} = \Pi^{o}_{Ca(NO3)2} = \Pi^{o}_{SA} \cdot x^{o}_{(NO3-)2} = \Pi_{(KNO3)2[]s} + \Pi_{SA} x_{(NO3-)2} = \Pi_{(Ca2+)[]l} \tag{12}$$

$$\Pi^{o}_{H2O} = \Pi^{o}_{SA} \cdot x^{o}_{H2O} = \Pi_{SA} \cdot x_{H2O} = \Pi_{H2O[]l} \tag{13}$$

de unde gradul de transformare pentru potasiu se poate calcula cu relaţiile:

$$\eta_{(K^{+})_2} = \eta_{(KCl)_2} = \frac{n^{o}_{(KCl)_2[\,]l} - n_{(K^{+})_2[\,]l}}{n_{(Cl^{-})_2[\,]l}} + \frac{n_{(KNO_3)_2[\,]s}}{n^{o}_{(KCl)_2[\,]l}} \tag{14}$$

$$\eta_{(K^{+})_2} = \eta_{(KCl)_2} = \frac{n_{(Cl^{-})_2[\,]l} - n_{(K^{+})_2[\,]l}}{n_{(Cl^{-})_2[\,]l}} = 1 - \frac{n_{(K^{+})_2[\,]l}}{n_{(Cl^{-})_2[\,]l}} = 1 - \frac{n_{SA} x_{(K^{+})_2}}{n_{SA} x_{(Cl^{-})_2}} = 1 - \frac{x_{(K^{+})}}{x_{(Cl^{-})_2}} \tag{15}$$

Prin intermediul diagramei de echilibru şi al ecuaţiilor de bilanţ s-a studiat, pentru temperatura de 25°C şi presiunea p=1 at. influenţa compoziţiei iniţiale a sistemului asupra gradului teoretic de trasformare a potasiului.

Compoziţia iniţială a sistemului s-a exprimat prin mărimile din ecuaţiile (9), (11), (13) şi respectiv R -raport molar iniţial definit prin relaţia:

$$R = \frac{n^{o}_{Ca(NO3))}}{n^{o}_{(KCl)2)}}$$

Rezultate şi discuţii

S-a calculat compoziţia la echilibru a sistemului cuaternar $(KCl)_2$-$Ca(NO_3)_2$-$(KNO_3)_2$-$CaCl_2$ în apă şi gradul de transformare teoretic a potasiului. Valorile sunt redate în tabelul 1.

Examinând tabelul 1, se observă că numai în domeniul punctelor 4-10 (delimitate de diagonala trasată pe diagrama de echilibru din figura 1), gradul de transformare a clorurii de potasiu este pozitiv - ceea ce corespunde deplasării spre dreapta a echilibrului reacţiei (1).

Tabelul 1

VARIAȚIA GRADULUI DE TRANSFORMARE CU COMPOZIȚIA SOLUȚIEI LA ECHILIBRU

Nr. crt.	Compoziția soluției la echilibru [Fracții molare ionice]					Grad de transformare $\eta_{(K^+)2}$
	$X_{(K^+)2}$	$X_{(CA^{2+})}$	$X_{(Cl^-)2}$	$X_{(NO3^-)2}$	$X_{(H2O)}$	
1	0,0541	0,0000	0,0347	0,0194	0,8918	-0,557
2	0,0513	0,0107	0,0406	0,0214	0,8760	-0,264
3	0,0425	0,0225	0,0418	0,0231	0,8701	-0,015
4	0,0377	0,0339	0,0445	0,0272	0,8567	0,152
5	0,0426	0,0417	0,0544	0,0300	0,8313	0,217
6	0,0461	0,0520	0,0589	0,0392	0,8038	0,220
7	0,0473	0,0691	0,0640	0,0523	0,7673	0,262
8	0,0521	0,0965	0,0728	0,0758	0,7028	0,285
9	0,0538	0,1151	0,0622	0,1066	0,6623	0,136
10	0,0786	0,1644	0,0625	0,1805	0,5141	-0,257
11	0,0845	0,1719	0,0552	0,2012	0,4872	-0,532
12	0,0831	0,1760	0,0545	0,2046	0,4818	-0,525
13	0,0755	0,1589	0,0309	0,2035	0,5312	-
14	0,0714	0,1497	0,0148	0,2063	0,5578	-
15	0,0579	0,1481	0,0000	0,1481	0,6459	-

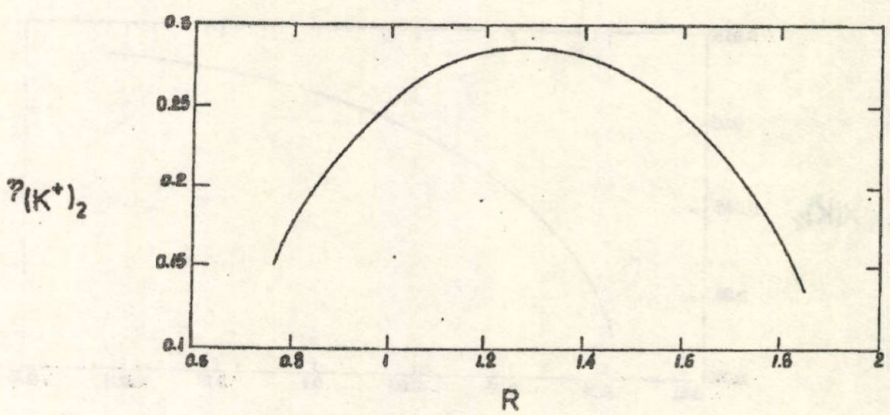


Fig. 2. Dependența $\eta_{(K+)2}$ - R

Tabelul 2
COMPOZIȚIA INIȚIALĂ A SOLUȚIEI

Nr. crt.	Compoziția soluției inițiale [Fracții molare]			$\mathring{X}^{\circ}_{H2O}$	R
	$X^{\circ}_{(KCl)2}$	$X^{\circ}_{(CaNO3)2}$	X°_{H2O}		
1	0,032	0,000	0,968	25,690	0,000
2	0,040	0,011	0,949	17,101	0,263
3	0,045	0,024	0,931	13,532	0,533
4	0,051	0,038	0,911	10,746	0,760
5	0,063	0,049	0,888	8,649	0,767
6	0,069	0,061	0,870	7,255	0,883
7	0,077	0,084	0,839	5,769	1,079
8	0,083	0,110	0,807	4,154	1,325
9	0,076	0,143	0,761	3,738	1,850
10	0,080	0,212	0,708	2,267	2,630
11	0,071	0,221	0,708	2,147	3,115
12	0,070	0,227	0,702	2,091	3,232
13	0,037	0,189	0,774	2,800	5,151
14	0,017	0,169	0,816	3,391	10,086
15	0,000	0,134	0,866	4,756	-

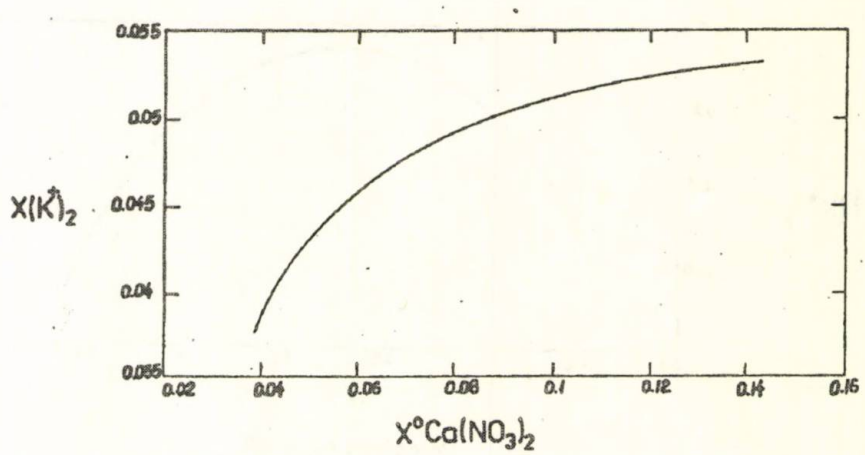


Fig. 3. Dependența $X(K^{+})_2$ - $X^{\circ}Ca(NO_3)_2$

În tabelul 2 este prezentată compoziția inițială a soluției, precum și valorile raportului molar R și a numărului apei.

Se observă că domeniul punctelor 4-9 corespunde rapoartelor molare cuprinse între valorile 0,76 și 1,85; totodată rezultă că intervalul de rapoarte molare dintre 1,08 și 1,35 corespunde maximului gradelor de transformare a clorurii de potasiu la temperatura de 25°C.

Creșterea raportului molar determină în același timp o scădere a numărului minim al apei - concomitent cu creșterea concentrației inițiale a soluției de azotat de calciu și saturării cu clorură de potasiu. Diagrama din figura 2 ilustrează dependența $\eta_{(K+)2}$ - R.

În figura 3 se prezintă influența concentrației inițiale de azotat de calciu asupra conținutului în potasiu al soluției finale la echilibru.

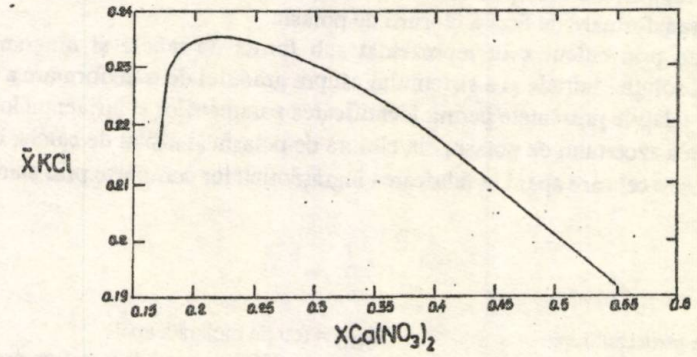


Fig. 4. Variația concentrației KCl la echilibru cu concentrația finală de $Ca(NO_3)_2$

Conform acestei diagrame se poate constata că la o creștere a concentrației soluției inițiale de azotat de calciu - $X_{(K+)2}$ - crește la fel de lent - în diagramă fiind prezentată dependența celor 2 parametri - numai în domeniul corespunzător gradului de transformare 0,136-0,285.

În figura 4 s-a reprezentat grafic variația concentrației clorurii de potasiu la echilibru cu concentrația soluției finale de azotat de calciu exprimată în fracție de masă.

Conform diagramei, solubilitatea clorurii de potasiu crește în domeniul concentrațiilor mici ale soluțiilor de azotat de calciu 0,1-0,25, urmând o scădere spre concentrațiile mai mari.

Ținând cont de solubilitatea clorurii de potasiu în soluția de azotat de calciu, se poate exprima prin intermediul mărimii G cantitatea maximă de clorură de potasiu, care se poate dizolva în unitatea de masă de soluție de azotat de calciu (kg KCl/kg soluție inițială de azotat de calciu).

$$G = \frac{149 \times X_{(K+)2}}{164 \times X^0_{Ca(NO_3)_2} + 18 \times X_{H_2O}}$$

Pentru diferite valori ale mărimilor $X_{(K+)2}$, X_{H2O} și $X^oCa_{(NO3)2}$ din tabelele 1 și 2 s-a calculat G și s-a construit diagrama G-$X^oCa_{(NO3)2}$ din figura 5 care poate fi deci utilizată la determinarea cantității de clorură de potasiu necesară în procesul de obținere a azotatului de potasiu pentru o soluție inițială de anume concentrație de azotat de calciu și pentru un anumit grad de transformare a potasiului.

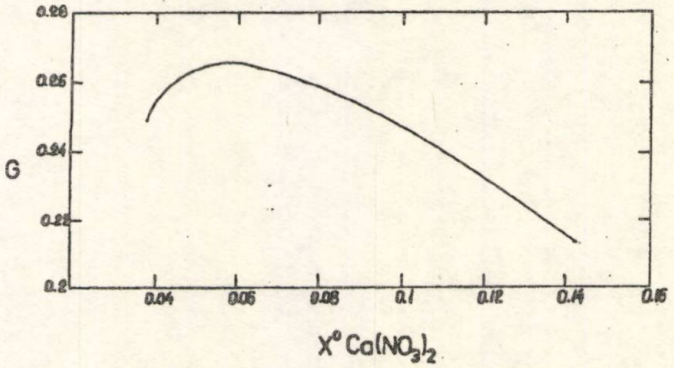


Fig. 5. Dependența G-$X^oCa(NO_3)_2$, $t = 25°C$

Datele obținute prin cercetarea echilibrului lichid-solid al sistemului $(KCl)_2$-$Ca(NO_3)_2$-$(KNO_3)_2$-$CaCl_2$-H_2O care intervine în procesul de obținere a azotatului de potasiu din clorură de potasiu și azotat de calciu - arată că există o strânsă corelare între mărimile care caracterizează echilibrul și că, în scopul obținerii randamentelor maxime trebuie un control riguros al compozițiilor inițiale ale soluțiilor de azotat de calciu.

Concluzii

În cadrul acestei lucrări s-a cercetat echilibrul lichid-solid $(KCl)_2$-$Ca(NO_3)_2$-$(KNO_3)_2$-$CaCl_2$-H_2O al procesului de obținere a azotatului de potasiu din clorură de potasiu și azotat de calciu la temperatura t=25°C și presiunea p=1 atm.

S-au elaborat relațiile de bilanț de masă (teoretic) - calculându-se compoziția inițială a soluției la echilibru, gradul de transformare de fază a clorurii de potasiu.

Datele obținute prin calcul s-au reprezentat sub formă de tabele și diagrame care evidențiază influența compoziției soluției inițiale și a sistemului asupra gradului de transformare a clorurii de potasiu.

Diagramele și relațiile prezentate permit identificarea parametrilor și influenței lor asupra desfășurării procesului de obținere a azotatului de potasiu din clorură de potasiu și azotat de calciu; ca sursă de azotat de calciu este avut în vedere cel care apare în fabricarea îngrășămintelor complexe prin atac nitric.

Notații

n_{SA} - număr de moli de săruri anhidre;
n_{Al} - număr de moli de component Al;
$\bar{X}_{Al}$-fracția masică a componentului Al;
$\bar{X}_{Al}^{(+)}$ = fracția molară a componentului Al-(+);
$\dot{X}^{c}_{H2O}$ = numărul apei sistemului inițial;
$\dot{X}_{H2O}$ = fracția molară a apei
$\eta_{(K^+)2} = \eta(KCl)2$ = grad de transformare de fază al KCl;
° = stare inițială;
[] = simbolul fazei;
l,s = lichid, solid

Bibliografie

1. CALISTRU, C. și LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
2. FILIPESCU, L. și PINCOVSCHI, E., Echilibrul lichid-solid, Ed. Tehnică, București, 1980
3. VERESCIAGHINA, V. și DARCACEVA, V., Jurnal Prikladnoi Him. nr. 4, 1974
4. CALISTRU, C., LEONTE, C. și PERESCU, S., Rev.Chim. (București), **34**, nr. 5, 1983, p. 423

Intrat în redacție : 15.XII.1993

ILEANA POP
VIOLETA IONESCU

Purificarea acetatului de plumb prin topire zonară

C.Z.: 661.852.712

The paper presents the results got in trying to purify the crystalized lead acetate by zone melting. The working enclosure consisted of a 50 cm useful length Teflon tube. The optimum rate of movement was established at 10-12 mm/h, while the melted zone length was 12-15 mm and the cycles were 9-12 in number.The impurities analytical control was performed spectrographically and spectrometrically. Following the experiments made, it was concluded that after 9-12 cycles of passing the melted zone along the sample, the concentration of metallic ion impurities decreased below 10^{-5}%. It is specified that we started from the analysis grade lead acetate, having a metallic ions impurities concentration of 10^{-2}-10^{-3}%.

Topirea zonară este des utilizată în scopul purificării unei game variate de substanţe cum ar fi: unii semiconductori [1-4], substanţe organice [5-7], o gamă foarte mare de metale, dintre care se menţionează plumbul [8-11], hidroxizi alcalini [12-13] săruri [14] etc.

Parametrii de lucru variază în funcţie de natura substanţelor supuse purificării.

În această lucrare se prezintă rezultatele obţinute la încercările experimentale de separare a impurităţilor metalice din acetatul de plumb cristalizat $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Având în vedere temperatura joasă de topire (75°C) la realizarea unei instalaţii de topire zonară nu s-au întâmpinat greutăţi din punct de vedere tehnic.

Partea experimentală

Instalaţia cu ajutorul căreia s-au făcut experimentările prezentate este redată în figura 1.

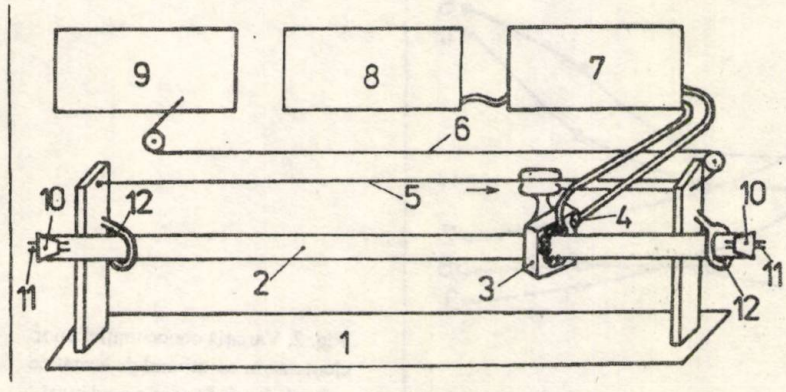


Fig. 1. Instalaţie de topire zonară:
1-suport; *2* - tub de teflon conţinând proba de analizat; *3* - cuptoraş; *4* - senzor de temperatură; *5* - tijă metalică; *6* - fir de legătură (din oţel) cuptor - motor; *7* - sistem electronic de reglare a temperaturii; *8* - autotransformator ATR-8; *9* - motor cu turaţie reglabilă; *10* - dpo de cauciuc; 11 - tub de sticlă; *12* - cleme de susţinere

Dr. chim. ILEANA POP, ing. VIOLETA IONESCU, Institutul de Chimie Cluj-Napoca

Incinta de lucru în primele experimentări a constat dintr-un tub de sticlă Turdaterm, tratat cu acid azotic 1:1 în scopul dezalcalinizării. S-au efectuat 5-13 cicluri la o lungime a zonei topite de 10-20 mm şi viteză de deplasare 10-40 mm, după care s-a controlat deplasarea impurităţilor spectrografic. S-au luat în lucru probe de 25 mg acetat de Pb amestecat cu 25 mg cărbune pur spectral.

După primele încercări s-a pus în evidenţă calitativ migrarea impurităţilor. Nu s-a sesizat tendinţa de impurificare a probei cu elemente prezente în sticlă. Singurul impediment pe care-l ridică utilizarea tubului de sticlă este greutatea colectării probelor pe porţiuni strict delimitate. De aceea s-a optat pentru tuburi transparente din teflon, cu diametrul de 14 mm.

S-au utilizat trei elemente încălzitoare, rezistenţe electrice (cuptoare), amplasate la distanţa de 14 cm. Cuptoarele au o construcţie identică, sunt legate în paralel, fiecare cuptor fiind prevăzut cu un întrerupător ce poate fi cuplat şi decuplat numai când se găseşte în zona utilă de lucru a tubului.

Regimul de lucru optim s-a stabilit la o viteză de deplasare a zonei topite de 12 mm/h, lungimea utilă a tubului a fost de 500 mm, iar lungimea zonei topite de 12-15 mm.

Tubul de teflon a fost umplut cu acetat de plumb topit. Fiind complet plin nu a fost necesar luarea unor măsuri de precauţie în ceea ce priveşte atmosfera de lucru.

Controlul analitic

Analiza impurităţilor s-a făcut spectrografic cu ajutorul unui spectograf U.V."Q 24" (Karl Zeiss-Jena - Germania), după separarea macrocomponentei sub formă de $PbCl_2$ [15] şi, respectiv, după concentrarea prin extracţie în cloroform a elementelor ce formează complecşi cu dietilditiocarbamatul de sodiu la *p*H-9 în prezenţa EDTA [17,17]. În aceste condiţii Pb(II) rămâne în faza apoasă sub formă de complexonat de plumb. Etaloanele s-au preparat în mod similar cu cele descrise în lucrarea [18]. Probele şi etaloanele au fost absorbite, respectiv adsorbite, în 50 mg pulbere de grafit pur spectral conţinând 4% NaCl şi 0,02% Co, drept standard intern, după care s-au introdus în craterul unui electrod de grafit cu diametrul de 3,5 mm şi adâncimea de 4 mm. Înregistrările s-au făcut pe plăci foto ORWO Blau Extrahart de 6 x 24 cm^2, prin excitare în arc, la un curent de 10 A şi timp de expunere 3,5 min.

Cuprul din extractul în cloroform s-a determinat şi spectrofotometric utilizând un spectrofotometru ФЭК-М (URSS), lucrând cu filtrul albastru.

Elementele prezentate în extract alături de cupru (Ag,Sb,Fe,Bi) în concentraţiile maxime indicate în figura 2 nu au jenat determinarea [17].

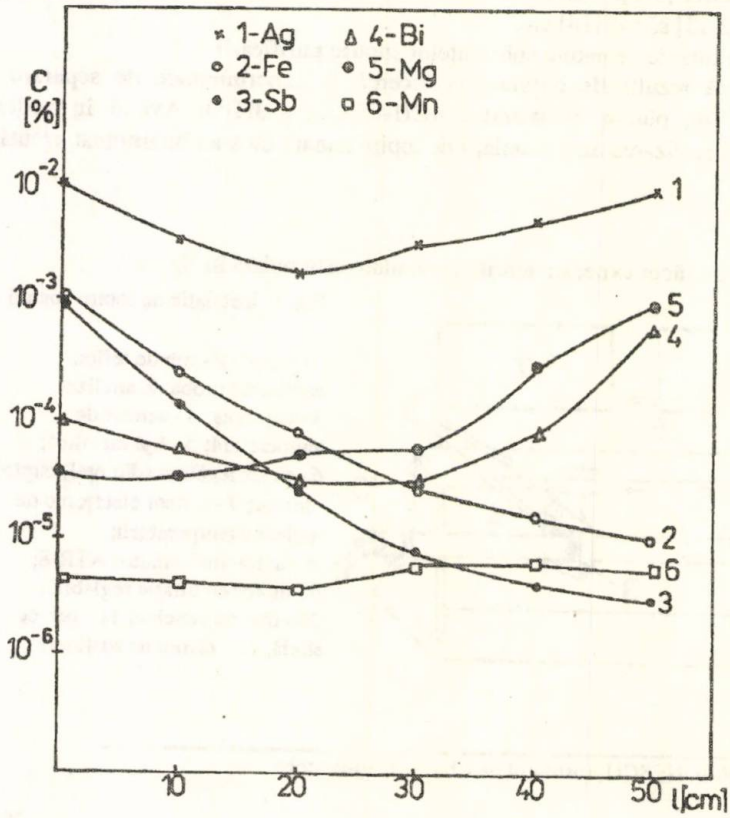


Fig. 2. Variaţia concentraţiei unor elemente în eşantionul de acetat de plumb (t.z.6) în care s-a adăugat 1.10^{-2} % Ag şi Cu

Rezultate şi discuţii

După trecerea a şase zone topite (t.z.6) de-a lungul tubului de teflon umplut cu acetat de plumb cristalizat p.a., în care s-a adăugat 1.10^{-2}% Ag şi 1.10^{-2}% Cu sub formă de azotat respectiv acetat, s-au colectat probe în scopul analizei impurităţilor din zone diferite. Rezultatele obţinute la determinarea spectrografică a concentraţiei impurităţilor (dintr-un gram de probă) după înlăturarea macrocomponentei prin metodele menţionate sunt prezentate în figura 2 pentru o parte din elementele determinate.

Aşa cum reiese din figura 2 la concentraţia Ag de 10^{-2}% coeficientul de distribuţie are valoarea unitară. Bismutul, magneziul şi manganul au tendinţa de-a migra în zona topită deplasându-se spre capătul terminal al tubului, deci au coeficienţii de distribuţie subunitari, în timp ce ai fierului şi stibiului au valori supraunitare. Valorile dispersate de concentraţii ale unor impurităţi în diferite zone ale eşantionului, în special în cazul argintului, se datorează iregularităţii procesului de cristalizare şi nu numai erorilor metodei de analiză. Acest fapt a fost constatat şi explicat de alţi autori [19] în cazul purificării nichelului prin topire zonară. Variaţia concentraţiei cuprului în eşantionul analizat, determinată spectrofotometric şi spectrografic este redată în figura 3.

Se observă că valoarea coeficientului de distribuţie este subunitară, respectiv, se constată o deplasare evidentă a ionilor de cupru spre zona topită chiar la concentraţii relativ mari (10^{-2}%).

Rezultatele obţinute la determinarea spectrografică a impurităţilor dintr-o şarjă de acetat de plumb p.a. după 9 cicluri (t.z.9) în condiţiile menţionate ca optime sunt redate în tabelul 1.

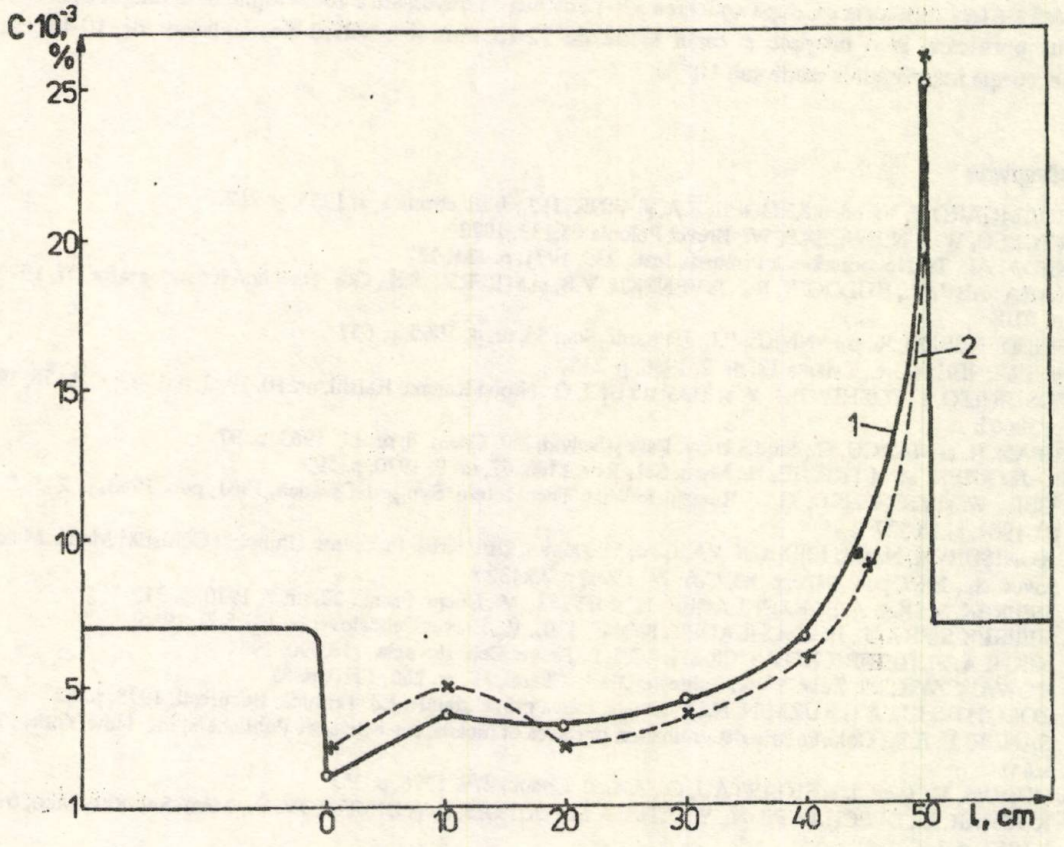


Fig. 3. Variaţia concentraţiei cuprului în eşantionul de acetat de plumb (t.z.6) cu adaos iniţial de Ag şi Cu (1.10^{-2}%);
1 - determinat spectrofotometric; *2* - determinat spectrografic

Aşa cum reiese din datele prezentate concentraţia impurităţilor a scăzut de 10-100 ori. Metoda prezintă avantajul evitării adaosurilor de diferiţi reactivi şi nu necesită luarea unor măsuri de realizare a atmosferei de lucru controlată în timpul operaţiei de purificare.

Tabelul 1

CONȚINUTUL UNOR IMPURITĂȚI ÎN PROBA DE ACETAT DE PLUMB DUPĂ PURIFICARE (t.z.9) PRIN TOPIRE ZONARĂ COMPARATIV CU PROBA INIȚIALĂ, DETERMINAT SPECTROGRAFIC

Proba	Elementul p.p.m.								
	Cu	Ag	Fe	Si	Sb	Bi	Mg	Mn	Cd
Acetat de plumb p.a.	5	5	20	10	1	1	10	1	2
Acetat de plumb purificat t.z. 9	0,05	0,5	0,6	1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,2

Concluzii

În baza datelor experimentale obținute la încercările de purificare a acetatului de plumb prin topire zonară s-a tras concluzia că, după aplicarea a 9-12 cicluri de traversare a zonei topite de-a lungul eșantionului supus purificării la o lungime a zonei topite de 12-15 mm și o viteză de deplasare de 10-12 mm/h, concentrația impurităților scade sub 10^{-5}%.

Bibliografie

1. BOAMGARD, J. Van den KRÖGER, F.A, și VINK, H.J., J. Electronics, **1**, 1955, p. 212
2. RYCZEC, W. și NIEWCZAS, W., Brevet Polonia 65.133, 1972
3. KEDA, AI., Tr. Novodrerkassk Politekh. Inst., **239**, 1971, p. 131, 137
4. KARATAEV, V., KULOGIN, R., OSVENSKII, V.B. și SHIFRIN, S.S., Gos. Nauchno Kristalografia, **17**, 1972, p. 1018
5. FRIEDENBERG, R. și JANNKE, P.I., J. Pharm. Sci., **54**, nr. 4, 1965, p. 657
6. FRIEDENBERG, R., Talanta **13**, nr. 2, 1966, p. 245
7. TOSHIHITO, I., TOSHIYUKI, Y. și TOSHIYUKI, O., Nipon Kagaku Kaishi, nr. 10, 1972, p. 1783; C.A. **78**, 1973, p. 3860 b
8. RIPAN, R. și MARCU, G., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chem. **8**, nr. 11, 1963, p. 97
9. FOULQUIER, M. și TRICHE, H., Mem. Sci., Rev. Met., **67**, nr. 9, 1970, p. 599
10. GEIL, W. și ZIEGENBOLG, S., Reinstoffe Wiss. Tech. Intern. Symp. 1-Dresden, 1961, pub. 1963, p. 245; C.A. **60**, 1964, p. 15.527
11. KONISHEVA, N.A. și FIRSANOVA, L.A., Fiz. Khim. Osn. Krist. Protsesov Glubokoi Ochistiki Metal. Mater. Soveshch., 1967, pub. 1970, p. 88, C.A. **74**, 1971, p. 35.432 x
12. VEPREK, SISKA, J., ECKSCHLAGER, K. și ETTEL, V., Chem. Prum., **20**, nr. 7, 1970, p. 312
13. VEPREK SISKA, J., ECKSCHLAGER, K. și ETTEL, V., Brevet Cehoslovacia, 131,869, 1966
14. NIKULA, F., HEINRICHOVA, Ch. și LACK, I., Brevet Cehoslovacia, 118.090, 1964
15. KOWALCZYK, M., Zesz. Nauk. Politech. Glask. Chem., **50**, nr. 266, 1970, p. 55
16. ZOLOTOV, IU., A și KUZMIN, N.M., Concentrarea prin extracție, Ed. Tehnică, București, 1973, p. 62
17. SANDELL, E.B., Colorimetric determination of traces of metals, Inter Science Publishers, Inc. New York, 1959, p. 443
18. CORDIȘ, V., POP, I. și SIGARTĂU, G., Z.Anal. Chem., **279**, 1976, p. 355
19. KUCHAR, L., DESCHAMPS, N., WACHE, A.M., DUBOIS, B. și DIMITROV, O., Mem. Sci. Rev. Met., **64**, nr. 9, 1967, p. 3

Intrat în redacție: 11 III 1993

OCTAVIAN FLOAREA
IOAN PÂRJOL
MIHAI COROBEA
MINODOR FLOREA

Arderea în straturi granulare

C.Z.: 662.61

The cooling of the burning gases inside granular bed is analysed in this work. Same kinds of processes take place in the cases of combustion of solid fuels, catalytic chemical reactors, limestone furnaces, flame arrestors, etc. The simulation of heat transfer in the granular beds is done on the basis of heterogeneous model equations, chemical equilibrium burning products and convective heat transfer. The set of equations is solved by finite-difference method. The gases result by burning of acetylene with pure oxygene.

Unul din dispozitivele în care are loc arderea în strat granular este şi opritorul de flăcări a cărei acţiune se bazează pe răcirea bruscă a flăcării şi pe faptul că posedă canale cu diametrul mai mic decât diametrul minim de propagare a flăcării. Ele se montează pe traseul unei conducte izolând porţiuni ale acesteia sau direct pe utilaj, sau pe conducta de aerisire. Opritorul trebuie să aibă capacitatea de a opri flacăra din ambele sensuri.

Flacăra, care se produce pe una din feţele opritorului, poate fi de două feluri, în funcţie de durata arderii:

- flacără instantanee, care poate duce la explozie şi care apare în cazul unei cantităţi mici de combustibil;
- flacără staţionară, când cantitatea de substanţă combustibilă este mare.

Gazele fierbinţi, care ies din opritor, trebuie să aibă o temperatură inferioară temperaturii de autoaprindere a amestecului combustibil, care s-ar forma în aval de opritor. Alte condiţii, care trebuie să le îndeplinească, sunt rezistenţa la explozii şi o cădere de presiune relativ mică în funcţionare normală. Un opritor este constituit dintr-un tronson de ţeavă prevăzut la capete cu flanşe sau filet, în interiorul căruia se montează un suport cu umplutură. Umplutura poate fi din cele mai diverse materiale, condiţiile esenţiale, pe care trebuie să la îndeplinească, fiind diametrul echivalent al umpluturii mai mic decât diametrul de stingere, difuzivitate termică mică.

Ca umplutură se folosesc bile ceramice, pietriş, grătare metalice, materiale granulare sinterizate, blocuri poroase. În literatură [1,9] se recomandă pentru înălţimea umpluturii următoarele valori: pentru conducte $h > 50\ d_{ech.}$, dar nu mai mică de 40 mm, iar pentru utilaje $h > 34{,}5\ d_{ech.}$, dar nu mai mică de 50 mm.

Discurile sub formă de grătar din platbandă sau bandă gofrată nu trebuie să aibă mai mult de trei bucăţi, să nu aibă spaţii libere între ax şi platbandă sau între disc şi pereţii opritorului mai mari de 0,7 din înălţimea acestuia. La opritoarele cu granule diametrul stratului să fie de cel puţin 20 ori diametrul granulei. Dintre procesele, care controlează funcţionarea unui opritor de flăcări, cel mai important este transferul termic între flacără şi materialul granular, procesul desfăşurându-se în regim nestaţionar.

Prof. OCTAVIAN FLOREA,ing. IOAN PÂRJOL, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială; ing. MIHAI COROBEA, ing. MINODOR FLOREA, Petrodesign S.A. Bucureşti

Transferul termic în straturi granulare

Datorită coexistenței celor două faze, solid și fluid, descrierea transferului termic în straturile granulare se face pe baza unor modele care se pot clasifica după mai multe criterii. Cel mai important dintre acestea ia în considerare numărul de faze, din acest punct de vedere existând:

• modelul pseudoomogen sau quasiomogen (monofazic), care consideră sistemul format dintr-o singură fază având caracteristici medii între acelea ale fazelor aflate în sistem;

• modelul eterogen (bifazic), când fiecare fază este descrisă separat de ecuațiile modelului.

Prima abordare simplifică mult procesele din stratul granular, prezentând marele avantaj că permite scrierea unei singure ecuații pentru modelul matematic, pentru proprietatea considerată și prin urmare o rezolvare mai simplă. Dificultatea majoră constă în evaluarea parametrilor modelului, de exemplu conductivitatea termică aparentă a stratului. Dezavantajul principal al acestui tip de modele constă în "mascarea" proceselor din interiorul stratului și deci evoluția fiecărei faze în parte.

Modelele eterogene descriu cantitativ mai exact evoluția fiecărei faze, dar prin dublarea numărului de ecuații duc la o rezolvare dificilă a acestuia. În general, prima categorie se utilizează în cazul proceselor în regim staționar la încălziri/răciri prin peretele stratului, iar a doua categorie la procese în regim nestaționar, când transferul termic se realizează în principal între particule și fluid.

Pe baza celor două abordări se pot face o serie de diferențieri ca:

• modele unidimensionale, când temperatura și viteza sunt considerate variabile într-o singură direcție;

• modele bidimensionale, când cele două mărimi variază pe două direcții față de direcția principală de curgere a fluidului.

Evident, se pot scrie și modele tridimensionale dar, din punct de vedere practic, acesta reprezintă o complicație inutilă. O cale intermediară propusă în [2] constă în împărțirea stratului granular în două zone, una centrală în care proprietățile sunt considerate constante și alta în apropierea peretelui, foarte mică, când proprietățile variază puternic cu temperatura. Acest mod este similar conceptului de strat limită termic, care este analog cu cel aplicat în mecanica fluidelor. El se bazează pe faptul că porozitatea (fracția de goluri a stratului) este diferită în apropierea peretelui recipientului care conține stratul, față de media din strat.

O altă extindere a descrierii câmpului de temperatură este includerea în modelele fizice și matematice a termenilor difuzionali care pot fi uni-sau bidimensionali (dispersie axială și radială) într-o fază sau în ambele faze. Introducerea acestor termeni complică rezolvarea problemei prin apariția derivatelor parțiale de ordinul al doilea, caz în care, în special în problemele în regim nestaționar, produce dificultăți la rezolvarea cu scheme prin diferențe finite. În lucrare sunt prezentate câteva modele matematice pentru o serie de cazuri întâlnite în practică.

1. Modelul pseudoomogen [3]

Este unul dintre cele mai vechi modele și cum s-a precizat, consideră cele două faze ca o singură fază, prin introducerea unei conductivități termice aparente a stratului solid-fluid. Pentru regim staționar ecuația are forma,

$$G_o c_p \frac{\partial t}{\partial z} = \lambda_a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

în care:

G_o este fluxul masic superficial al fluidului, kg/m^2 strat/s;

c_p - căldura specifică a fluidului, J/kg/K;

t - temperatura stratului;

r - raza;

z - coordonata axială;

λ_a - conductivitatea termică aparentă, W/m/K.

După cum se observă este un model cu deplasare totală, conținând termeni convectivi cât și difuzionali. Pe lângă limitarea fundamentală privind omogenitatea, conține și limitarea privind izotropia difuziunii termice (axială și radială).

2. Modelul bizonal al lui Gunn și Khalid [2]

Acest model este scris pentru un strat granular încălzit/răcit prin peretele stratului în regim staționar. Pentru zona centrală, care ocupă cea mai mare parte din strat (zonă exterioară având grosimea

maxim jumătate din diametrul particulei), ecuaţia are forma:

$$K_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} K_R \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial T}{\partial r}\right) = w \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} \tag{2}$$

în care:

K_L,K_R reprezintă coeficient de dispersie axială şi radială a temperaturii fluidului (conţine atât conductivitatea termică aparentă la viteze mici cât şi conductivitatea termică aparentă la viteze mari ale fluidului);

T - temperatura fluidului;

r - raza;

w - viteza superficială.

Din punct de vedere hidrodinamic curgerea este considerată cu deplasare totală şi este un model pseudoomogen bidimensional.

3. Modelul omogen al lui Renken şi Poulikakos [5]

Acesta, spre deosebire de cele precedente, conţine două ecuaţii ambele pentru faza fluidă şi a fost scris pentru cazul particular al încălzirii/răcirii unui fluid prin peretele stratului. Prima ecuaţie reprezintă ecuaţia Navier-Stokes în regim staţionar, iar a doua este ecuaţia Fourier - Kirchhoff.

$$-\frac{1}{\rho}\frac{dP}{dz} + \nu \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \frac{\nu}{K(y)} - A(y) w^2 = 0 \tag{3}$$

$$w \frac{\partial T}{\partial z} = a_e \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \tag{4}$$

în care:

y este coordonata transversală;

z - coordonata axială;

ν - viscozitatea cinematică a fluidului, m^2/s

d*p*/d*z* - gradientul axial al presiunii;

a_a - difuzivitatea aparentă a stratului, m^2/s;

K(y) - ecuaţia pentru permeabilitatea transversală a stratului;

A(y) - funcţia Forchheimer pentru efectele inerţiei fluidului;

w - viteza locală a fluidului.

Cele două fracţii au forma:

$$K(y) = \frac{d^2 \varepsilon^3}{175 (1-\varepsilon)^2} \tag{5}$$

$$A(y) = \frac{1,75 (1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d} \tag{6}$$

în care:

d este diametrul particulelor;

ε - porozitatea (fr. de goluri), considerată variabilă şi dată de ecuaţia:

$$\varepsilon = \varepsilon_o [1 + C_1 \exp(-C_2 y/d)] \tag{7}$$

în care:

C_1,C_2 sunt constante;

ε - porozitate în axa stratului.

Modelul consideră transferul termic de la perete numai prin conducţie radială.

Prima ecuaţie serveşte doar la determinarea vitezei locale, iar fluidul şi particulele sunt considerate la echilibru termic.

4. Modelul eterogen al lui Riaz [4]

Acest model este scris pentru straturi granulare în care se stochează energia radiației solare și conține ecuațiile de bilanț termic diferențial în fiecare fază pentru regim nestaționar.

Astfel pentru fluid,

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + w\frac{\partial T}{\partial x}\right) = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \alpha_v (t-T) \tag{8}$$

și pentru solid,

$$\rho_s C_s \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda_s \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \alpha v (T-t) \tag{9}$$

în care:

T,t este temperatura fluidului și solidului;

ρ,ρ_s - densitatea fluidului și solidului;

c_p,c_s - căldura specifică a fluidului și solidului;

τ - timpul;

α_v - coeficient parțial de transfer termic volumetric, W/m^3K;

λ, λs - conductivitatea termică a fluidului și solidului;

w - viteza fluidului.

Este un model eterogen unidimensional, care consideră atât termenii convectivi cât și cei difuzionali în ambele faze. Se ia în considerare transferul termic fluid-particulă prin ecuația răcirii a lui Newton. Curgerea fluidului este considerată de tip piston.

Simularea transferului termic în strat granular inert

Condițiile de funcționare a opritoarelor de flăcări, precum și parametrii constructivi (material de umplutură, natura fluidelor care circulă pe traseul dispozitivului, parametrii instalației, convenienţe locale etc.) sunt diverse, totuși punctul comun pentru aceste dispozitive îl reprezintă transferul termic care este același indiferent de tipul de opritor.

În simularea răcirii unor gaze de ardere pentru un astfel de dispozitiv s-a utilizat ca material de umplutură, particule de cuarțită de formă neregulată cu dimensiuni cuprinse între 1-1,5 mm având conductivitatea termică $\lambda_s = 6{,}04$ W/m/K, densitatea $\rho_s = 2800$ kg/m^3, căldura specifică $C_s = 754$ J/kg/K.

Modelul matematic utilizat este un model eterogen adaptat situației tratate. Ipotezele care stau la baza lui sunt următoarele:

- curgerea gazelor este de tip piston;
- pierderi de căldură nule;
- transferul termic are loc prin mecanism conductiv și convectiv;
- singurele reacții sunt cele de disociere ale CO_2 și H_2O;
- temperatura gazelor la intrarea în strat constantă în timp.

Ecuațiile principale ale modelului sunt următoarele:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial T}{\partial x} = a\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho C_p}\left[r_i \Delta H_i - \alpha\sigma (T-t)\right] \tag{10}$$

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a_s \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\alpha\sigma}{\rho_s c_s}(T-t) \tag{11}$$

unde în plus față de notațiile anterioare apar:

σ - suprafața specifică a umpluturii, m^2/m^3 strat;

r_i - viteza de reacție a componentului i, moli/m^3/s;

ΔH_i - căldura de reacție a componentului i,J/mol.

Acestea sunt ecuațiile principale ale modelului, ele fiind completate cu ecuațiile pentru calculul vitezelor de reacție, proprietățile gazelor, coeficienții parțiali de transfer termic, echilibrul chimic.

Ecuația (10) a fost simplificată în cadrul programului neluându-se în considerare conducția în gaze, acest termen fiind foarte mic. Cele două ecuații pot fi integrate cu următoarele condiții la limită și inițiale:

a) faza gaz

• condiția inițială

$$\tau = 0;\ x \in [0;H];\ T(x) = T = T_f \text{ la } x = 0 \qquad (12)$$
$$T = t_e \text{ la } 0 \le x \le H$$

• condiții la limită

1. $x = 0;\ \tau \ge 0;\ T(\tau) = T_f$

2. $x = H;\ \tau > 0;\ \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=H} = 0 \qquad (13)$

b) faza solid

• condiția inițială

$\tau = 0;\ x \in [0;H];\ t(x) = t_e \qquad (14)$

• condiții limită

1. $x = 0;\ \tau > 0;\ t(\tau)$; 2. x=H; $\tau>0$; $-\lambda\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right) = \alpha(t - T) \qquad (15)$

unde:

H este înălțimea stratului;

T_f - temperatura flăcării;

t_e - temperatura inițială a stratului. În program s-au modificat unele din aceste condiții după recomandările din [5].

Sistemul de ecuații a fost completat pentru coeficientul parțial de transfer termic cu următoarea relație:

$$Nu = 0{,}72\ Re^{0{,}7} \qquad (16)$$

în care criteriul Nusselt și Reynolds sunt date de expresiile:

$Nu = \alpha \cdot d_{ech}/\lambda$

$Re = \rho.w.d_{ech}/\eta$

unde:

d_{ech} este diametrul echivalent al golurilor.

Într-o primă variantă de rezolvare s-au luat în considerare și efectele radiației utilizând ecuația lui Schumann și Voss:

$$\lambda_r = 22{,}9.\varepsilon.d.(T/100)^3 \qquad (17)$$

unde:

λ_r este conductivitatea termică datorată radiației, W/m/K;

d - diametrul particulei, m;

T - temperatura gazului, K.

Adaptarea acestei ecuații pentru coeficienții parțiali locali a dus la temperaturi ridicate (de ordinul 2000 K) la valori foarte mari pentru coeficienții parțiali datorați radiației (circa 5000 W/m^2/K), comparativ cu cei pentru convecția forțată, care erau cu cel puțin două ordine de mărime mai mici. Aceasta duce la instabilitate în rezolvarea sistemului de ecuații.

După cum s-a menționat, în modelul prezentat s-au considerat ca reacții de ardere (combinare) produsele de ardere completă a acetilenei:

$$C_2H_2 + 5/2\ O_2 = 2CO_2 + H_2O \qquad (18)$$

În vederea simulării s-au considerat cei doi produși de reacție la o anumită temperatură (2500°C) în care situație, atât dioxidul de carbon, cât și vaporii de apă se regăsesc în proporție foarte mică, aceste produse de ardere fiind parțial disociate. Singurele reacții de disociere luate în considerare în model au fost:

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2\ O_2 \qquad (19)$$
$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (20)$$

Prin intrarea în strat a gazelor arse și răcirea acestora au loc reacțiile inverse de combinare obținându-se dioxid de carbon și vapori de apă, care sunt reacții exoterme. Pentru calculul căldurii de reacție s-a utilizat legea lui Kirchhoff. Constanta de echilibru chimic pentru fiecare reacție la diferite temperaturi s-a determinat cu ajutorul ecuației van't Hoff;

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ T}{RT^2} \qquad (21)$$

obținându-se pentru cele două constante de echilibru următoarele expresii:

$$\ln K_1 = -272539 \cdot 10^3/RT+(60.\ln T-7{,}5.10^{-2}\, T+ 2{,}075 \cdot 10^{-5}\, T^2 = 2{,}93.10^{-9} \cdot T^3)/R-32$$

pentru reacția (19) și

$$\ln K_2 = -239474 \cdot 10^3/RT + (5{,}22 \cdot \ln T+9{,}1 \cdot 10^{-3}\, T-3{,}5 \cdot 10^{-6}\, T^2 + 4{,}93 \cdot 10^{-10} T^3)/R + 0{,}48$$

pentru reacția (20). Constantele de integrare pentru ecuația van't Hoff s-au determinat cu datele din literatură [8] cu relația:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} + T \cdot \Delta S^\circ_{298} \tag{22}$$

unde: $T = 298$ K. Constanta de echilibru în stare standard s-a dedus din:

$$\Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K \tag{23}$$

Rezolvarea sistemului de ecuații cu derivate parțiale (10) și (11) s-a făcut prin metoda rețelelor, scriindu-se sistemul de ecuații sub formă de diferențe finite centrate, cu excepția termenului care conține timpul în care s-au utilizat diferențe înainte. Sistemul de ecuații devine în acest caz un sistem de ecuații algebrice explicite, în care fiecare ecuație se poate rezolva independent. Cele două ecuații, după câteva transformări simple, capătă forma:

$$T_{n+1,n} = T_{m,n} + P \cdot w_{m,n}(T_{m,n+1} - T_{m,n-1}) + \frac{P}{A}\sum_{j=1}^{2} \frac{X_{m,n+1} - X_{m,n-1}}{\rho_{m,n} C_{p_{m,n}}} N_j \Delta H_{j,m,n} - \frac{\sigma \cdot \Delta\tau \alpha_{m,n}}{\rho_{m,n} C_{p_{m,n}}}(T_{m,n} - t_{m,n}) \tag{24}$$

$$t_{m+1,n} = t_{m,n} + M(t_{m,n+1} - 2t_{m,n} + t_{m,n-1}) + \frac{\sigma \cdot \Delta\tau}{\rho_{m,n} C_{p(m,n)}}(T_{m,n} - t_{m,n}) \tag{25}$$

în care:

m este contorul de timp;

n - contorul de spațiu (înălțime);

$P = \Delta\tau/2 \cdot \varepsilon/\Delta x$

$\Delta\tau$ = incrementul de timp;

Δx = incrementul de înălțime;

$M = a_s \cdot \Delta\tau/(\Delta x)^2$ - modulul Fourier.

Pentru o parte din condițiile la limită și inițiale s-au utilizat ecuațiile de mai jos deduse pe baza recomandărilor din [6].

• gaz-ieșirea din strat:

$$T_{n+1,1} = T_{m,n} - \left(\frac{\alpha\Delta\tau}{\Delta x \rho_{m,n} C_{p(m,n)}}\right)(T_{m,n} - t_{m,n}) \tag{26}$$

• solid la ieșirea din strat:

$$t_{m+1,n} = t_{m,n} - \frac{\lambda_s \Delta\tau}{\rho_{m,n} C_{p_{m,n}}}(T_{m,n-1} - T_{m,n}) + \frac{\alpha\Delta\tau}{\rho_s c_s (\Delta x)^2}(T_{m,n} - t_{m,n}) \tag{27}$$

• solid la intrarea în strat:

$$t_{m+1,n} = t_{m,n} - Fo(t_{m,n} - t_{m,n+1}) + \frac{\alpha_e \Delta\tau}{\rho_s c_s \Delta x}(T_{m,n} - t_{m,n}) \tag{28}$$

Concluzii

Pentru verificarea modelului s-a simulat funcționarea unui opritor de flăcări pentru acetilenă, construit de Șantierele Navale din Tulcea, constituit dintr-un strat granular de cuarțită cu proprietățile specificate anterior. Dimensiunile stratului au fost, diametrul D=20 mm și înălțimea H = 30 mm.

O problemă dificilă a fost estimarea debitului de gaze, care trece prin strat, estimarea făcându-se pe baza căderii de presiune maxim posibile, la care a fost dimensionat acesta, rezultând un debit total de gaze de 21.10^{-6} moli/s la arderea unei flăcări staționare. Timpul de staționare a gazelor în strat este de 0,07 s. Temperatura gazelor opritorului s-a considerat constantă și egală cu 2500°C din date de literatură [1].

Deoarece timpul de rulare al programului este foarte mare nu s-a putut obține timpul când temperatura la ieșirea din strat atinge temperatura de aprindere a acetilenei de 305°C. Aceasta derivă din faptul că modulul Fourier la valori mari duce la soluții instabile sau la imposibilitatea obținerii soluției

sistemului.

Analiza evoluției gazelor și solidului este redată în figurile 1-3 pentru M=0,001 la câteva înălțimi de strat și în figurile 4-5 pentru M=0,003 la același număr de secțiuni (stratul s-a împărțit în 8 incremente de înălțime).

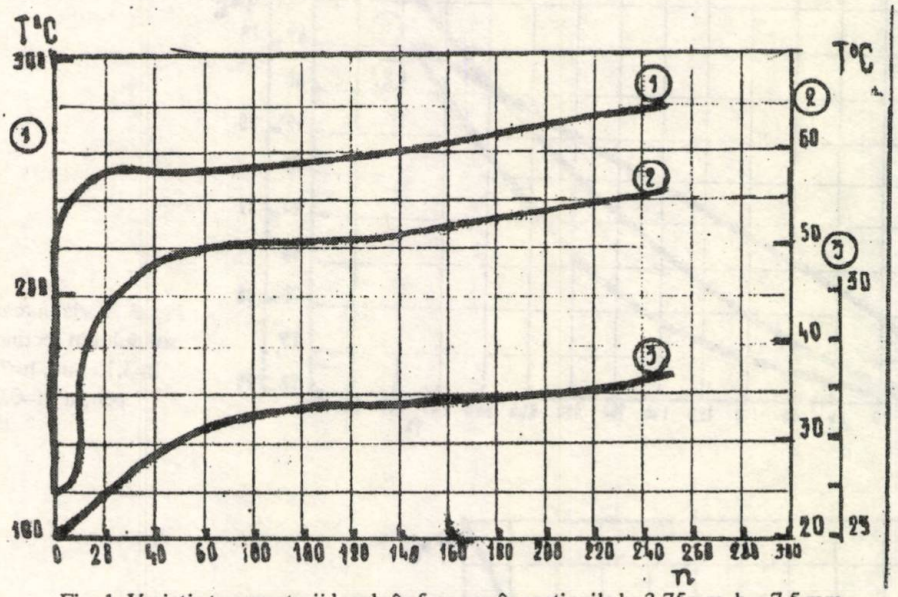


Fig. 1. Variația temperaturii locale în faza gaz în secțiunile h=3,75mm, h = 7,5 mm, h = 11,25 mm pentru M = 0,001

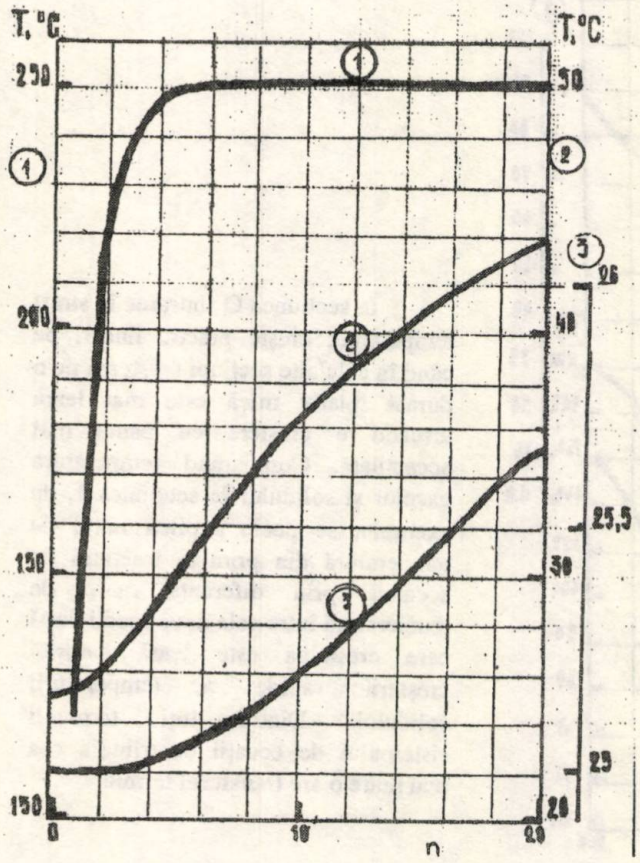


Fig. 2. Saltul de temperatură pentru gaze în secțiunile din figura 1 la 20 incremente de timp (circa 0,04 s) pentru M=0,001

Numărul de incremente de timp a fost în primul caz de 255, iar în al doilea caz de 500, dând timpi totali de străbatere a stratului de 7,38 s. Profilurile de temperatură sunt reprezentate numai în câteva secțiuni începând de la intrarea gazelor în strat, deoarece la celelalte înălțimi creșterea de temperatură este nesemnificativă la timpul de rulare al programului.

În figura 1 se observă că în secțiunea 1 (h=3,75 mm) și 2(h=7,5 mm) temperatura gazelor aflate în această zonă în decurs de 0,05 s crește brusc cu 200-250°C. Privind problema invers, rezultă o răcire bruscă a gazelor cu cel puțin 2000°C pe primele două straturi de umplutură. O vizualizare mai detaliată a creșterii este redată în figura 2. În secțiunea 3 saltul este mai scăzut, aceeași alură având-o și celelalte secțiuni din strat. După acest salt temperatura locală a gazelor în fiecare secțiune începe să crească în timp, datorită încălzirii particulelor stratului, dar mai lent.

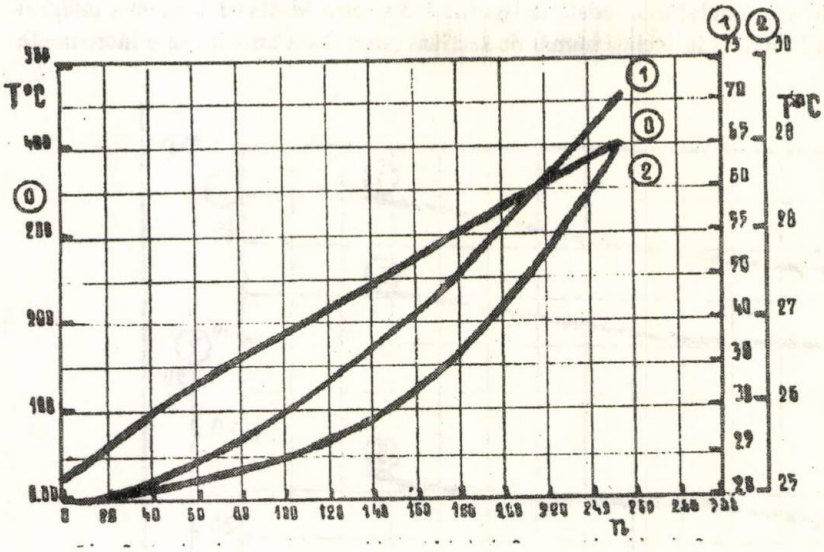


Fig. 3. Variația temperaturii solidului în secțiunile h=0, h=3,75 mm, h=7,5 mm pentru M=0,001

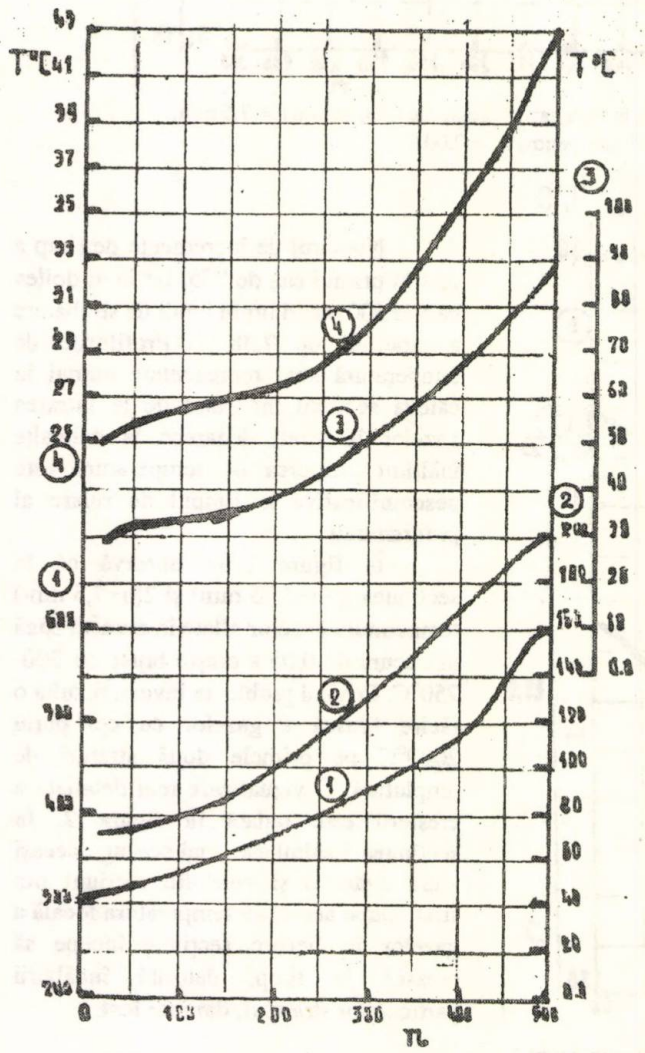


Fig. 4. Variația temperaturii locale a gazelor în secțiunile h=3,75 mm, h=7,5 mm, h=11,25 mm, h=15 mm pentru M=0,003 la 500 increme de timp (t=7,38 s)

În secțiunea O (intrarea în strat) temperatura crește practic linear, pe când în celelalte secțiuni creșterea pe o durată relativ mică este mai lentă urmând o creștere cu pantă mai accentuată. Comparând temperatura gazelor și solidului în secțiunea 1, de exemplu, se poate explica saltul de temperatură din primele fracțiuni de secundă prin diferența mare de temperatură între cele două medii după care creșterea este lentă datorită creșterii rapide a temperaturii solidului. Dintre toți termenii sistemului de ecuații contribuția cea mai mare o are transferul termic.

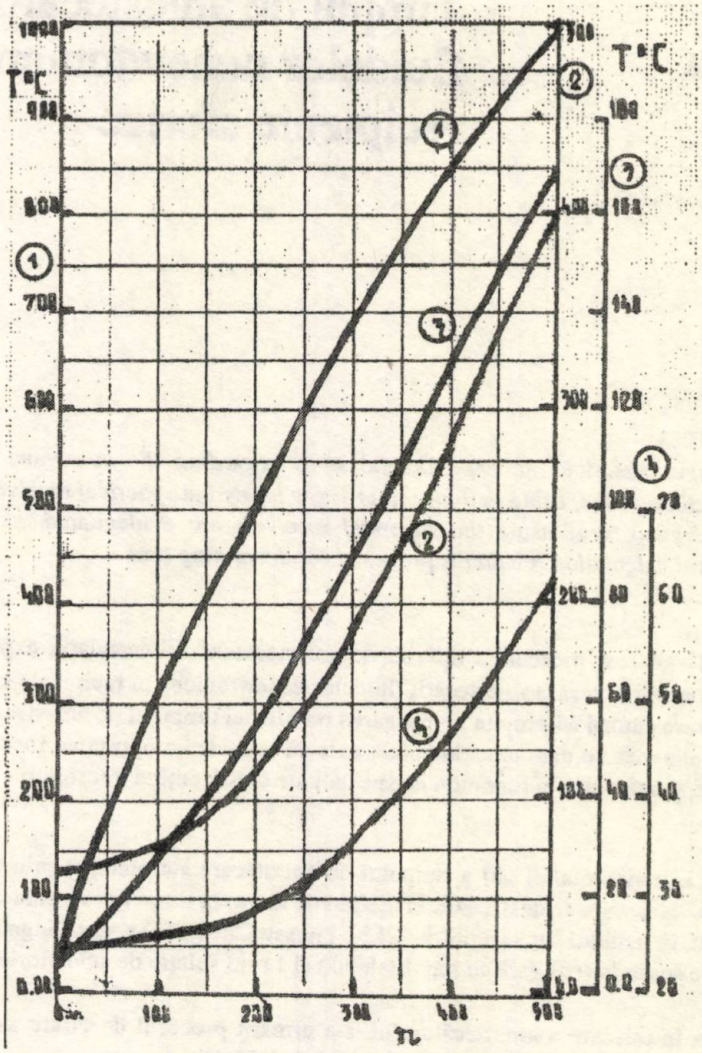


Fig. 5. Variația locală a temperaturii solidului la M=0,003 și t= 7,38 s la h=0, h=3,75 mm, h=7,5 mm și h=11,25 mm

Pentru modulul Fourier M=0,003, deci de trei ori mai mare decât cel precedent, creşterile de temperatură sunt practic duble influențând direct rapiditatea obținerii soluțiilor sistemului. În al doilea caz, timpul de rulare fiind mai lung, se observă tendința de aplatizare a curbei temperaturilor în timp. În concluzie se poate constata că modelul heterogen, deşi mai laborios, oferă mai multe observații despre comportarea unui strat granular.

Bibliografie

1. CÂRLOGANU, C., Combustii rapide în gaze şi pulberi, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
2. GUNN, D.J., ş.a., Chem.Eng.Sc., **12**, nr. 9, 1987, p. 2163
3. Mc ADAMS, W.H., Heat Transmission, Mc. Graw Hill, N.Y., 1954
4. HRISTAKIS, V., Teză de doctorat, IPB, 1968
5. RENKEN, K.J. şi POULIKAKOS, Int. J. Heat Mass Transfer, **31**, nr. 7., 1988, p. 1399
6. ROHSENOW, W.M. şi HARTNETT, J.P., Handbook of Heat Transfer, Mc Graw, The Kingsport Press USA, 1973
7. *** - Normativ departamental pentru proiectarea, executarea şi exploatarea, din punct de vedere al siguranței în exploatare a instalațiilor care produc sau utilizează acetilenă, MICh, 1987
8. NENIȚESCU, C.D. şi IOAN, V., Manualul inginerului chimist, II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1952

Intrat în redacție: 5 VII 1991

OVIDIU MUNTEAN
COSMIN V. JINESCU
CONSTANTIN C. TACĂ

Timpul de amestecare a fluidelor nenewtoniene în recipiente sferice

C.Z.: 66.063

The paper describes an experimental study regarding the non-Newtonian fluids mixing time, using various mixer-types located in spherical receivers. The advantages of using the spherical receivers are evidentiated, and an empirical calculation relation is proposed for the mixing time.

În lucrarea [1] au fost prezentate tipurile de amestecătoare şi instalaţia experimentală folosite pentru determinarea puterii necesare amestecării fluidelor nenewtoniene în recipiente sferice.

În această lucrare autorii îşi propun investigarea problemei timpului de amestecare.

S-a urmărit obţinerea de date experimentale care să reflecte comportarea mediilor de cultură din bioreactoarele sferice, pentru care în literatura de specialitate există puţine informaţii.

Modul de lucru

Determinarea experimentală [2,3] a timpului de amestecare s-a efectuat prin urmărirea vizuală a unei reacţii de neutralizare, care se desfăşoară în mediul de lucru, în timpul procesului de amestecare.

Pentru aceasta, în lichidul supus agitării (CMC 1% sau CMC 2%) s-au adăugat, în prealabil, 10 ml soluţie de hidroxid de sodiu ln (colorată cu fenolftaleină) şi 11 ml soluţie de acid clorhidric 0,95n, în exces de 10%.

După punerea în mişcare a amestecătorului, s-a urmărit procesul de virare a culorii mediului de lucru, notându-se timpul după care acesta revine la culoarea iniţială.

Pentru diminuarea erorilor, fiecare determinare s-a efectuat de trei ori, valorile experimentale finale reprezentând media aritmetică a acestor măsurări.

Înainte de fiecare măsurare, pentru a păstra constant volumul mediului de lucru, s-au evacuat 21 ml de lichid, adică echivalentul soluţiilor de hidroxid de sodiu şi acid clorhidric adăugate.

Periodic, s-a controlat neutralitatea soluţiei de carboximetilceluloză, uşorul exces de acid clorhidric acumulat fiind neutralizat.

Rezultate şi discuţii

Influenţa asupra eficienţei amestecării datorită timpului de amestecare şi formei sferice a vasului a fost exprimată prin timpul de amestecare adimensional $\theta.n$.

Pentru reprezentarea grafică a timpului de amestecare adimensional în funcţie de numărul lui Reynolds, $\theta.n=f(Re)$, este necesară cunoaşterea valorii viscozităţii aparente μ_a a lichidului pseudoplastic, deoarece

$$Re = \rho.n.d^2/\mu_a \quad (1)$$

În cazul unui fluid tip Oswald- de Waele, viscozitatea aparentă este definită astfel:

$$\mu_a = k.\dot{\gamma}_m^{v-1} \quad (2)$$

Prof. dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; ing. COSMIN V. JINESCU, Brimex S.R.L.; ing. CONSTANTIN C. TACĂ, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Inginerie Mecanică

unde k şi ν au fost determinaţi cu un viscozimetru Stormer: pentru soluţia de CMC 1%, k=0,31 şi ν = 0,867, iar pentru soluţia de CMC 2%, k = 0,85 şi ν = 0,846.

Metzner a arătat că pentru lichidele pseudoplastice viteza medie de forfecare, $\dot{\gamma}_m$, într-un recipient cu amestecare, este aproximativ proporţională cu turaţia amestecătorului:

$$\gamma_m = K.n \tag{3}$$

În corcondanţă cu datele deja publicate în literatura de specialitate [4,5], autorii au adoptat în cazul amestecătoarelor testate (tabelul 1 [1]), respectiv următoarele valori pentru K:11,5; 11,16; 14 şi 20.

Curbele care reprezintă funcţia $\theta.n = f(Re)$ pentru diferite tipuri de amestecătoare care funcţionează în recipiente sferice, pentru soluţii de CMC 2%, sunt prezentate în figura 1.

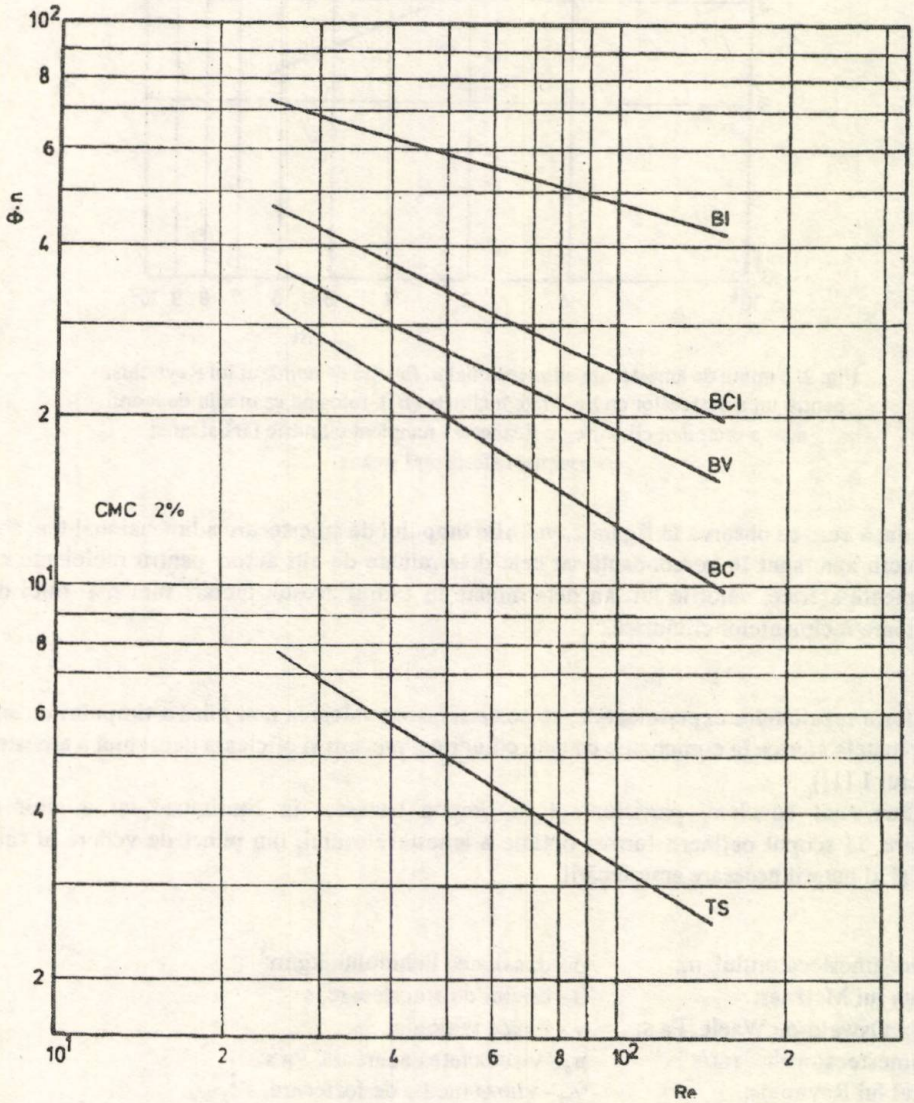


Fig. 1. Timpul de amestecare adimensional în funcţie de numărul lui Reynolds, pentru diferite tipuri de amestecătoare

Pe baza acestor curbe s-a dedus următoarea relaţie empirică de calcul pentru timpul de amestecare:

$$\theta.n = C.Re^E \tag{4}$$

unde C = 35÷315 şi E = -0,4 ÷ -0,5

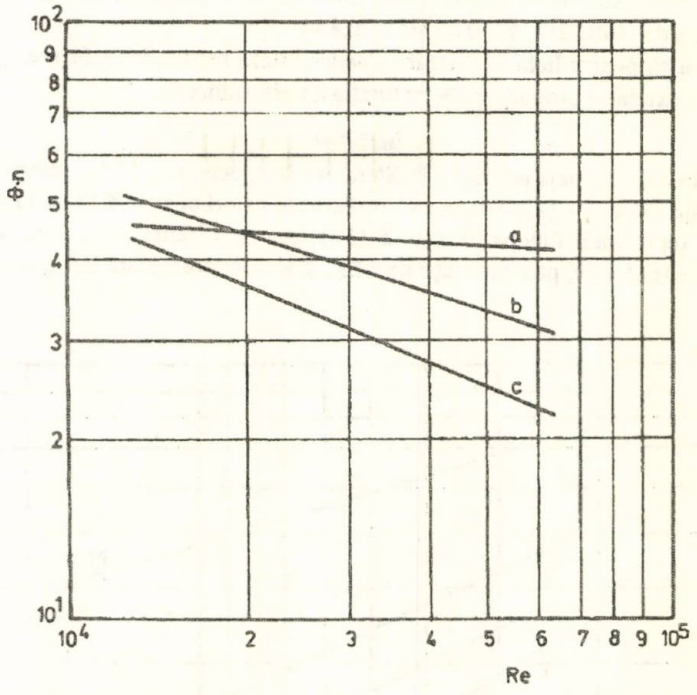


Fig. 2. Timpul de amestecare adimensional în funcție de numărul lui Reynolds, pentru un amestecător cu trei brațe înclinate (BI), folosind ca mediu de lucru apa: *a*-recipient cilindric cu șicane; *b* - recipient cilindric fără șicane; *c* - recipient sferic fără șicane

Așa după cum se observă în figura 2, valorile timpului de amestecare adimensional θ.n, folosind ca mediu de lucru apa, sunt în corcondanță cu cele determinate de alți autori pentru recipiente cilindrice; pentru recipiente sferice, valorile lui θ.n determinate în cadrul acestei lucrări sunt mai mici decât cele corespunzătoare recipientelor cilindrice.

Concluzii

Conform rezultatelor experimentale, se poate remarca valoarea mai mică a timpului de amestecare pentru recipientele sferice în compoziție cu cele cilindrice, precum și eficiența deosebită a amestecătorului tip TS (tabelul 1 [1]).

Acestea sunt concluzii parțiale; autorii propun testarea, în continuare, și a altor tipuri de amestecătoare, în scopul obținerii formei optime a amestecătorului, din punct de vedere al timpului de amestecare și al puterii necesare amestecării.

Notații

d - anvergura amestecătorului, m;
K - constanta lui Metzner;
k - constanta Oswald-de Waele, Pa.s;
n - turația amestecătorului, rot/s
Re - numărul lui Reynolds;
ρ - densitatea lichidului, kg/m^3
θ - timpul de amestecare, s
ν - indice reologic;
μ_a - viscozitatea aparentă, Pa.s;
$\dot{\gamma}_m$ - viteza medie de forfecare, s^{-1}.

Bibliografie

1. TACĂ, C., JINESCU, C. și MUNTEAN, O., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 8, 1994, p. 720
2. NAGATA, S., Mixing. Principles and Applications, New York, 1975
3. STERBACEK, Z. și TAUSK, P. Amestecarea, Ed. Tehnică, București, 1969
4. FLOAREA, O. și JINESCU, G., Operații și utilaje în industria chimică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980
5. METZNER, A. și OTTO, R., AIChE J., **3**, nr. 1, 1957, p. 3

Intrat în redacție: 14 IV 1994

ION G. TĂNASE
ION IONESCU

Studiul reducerii Se^{4+} pe electrodul picător de mercur şi al posibilităţilor de determinare cantitativă a acestuia pe cale polarografică şi voltametrică

C.Z.: 545.33:546.23

Intending to fix the reduction conditions of Se^{4+}, as closely as possible to the reversibility conditions, as well as to optimize the instrumental parameters of these technical procedures, in order to realize a quantitative determination of a Se^{4+} in different mediums, it has been realized this study about the electrochemical reduction of the Se^{4+} ion, on a dropping mercury electrode, by polarographic way, in continuous and up and down alternating current.

This study stresses the fact, that Se^{4+} may be successfully determined in the concentrations field 1.10^{-5}-5.10^{-7} mol. L^{-1}, using the polarography in continuous and up and down alternating current, with sensitive phase.

These technical means are accurate and characterized by a relative standard deviation of about 3.5% for a number of n=10 determinations, at a concentration level of 5.10^{-5} mol. L^{-1} Se^{4+}.

Seleniul este un element esenţial organismelor vii. Deşi cunoscut doar parţial rolul biochimic şi biologic al seleniului, acesta este deosebit de interesant [1-3]; este necesar organismelor vii la un nivel de concentraţii de 0,1-0,4 ppm, dar devine toxic la concentraţii de peste 4 ppm. În timp ce toxicitatea seleniului la om este extrem de rară, pentru animalele domestice simptomele intoxicaţiei cronice (pierderea în apetit şi greutate, pierderea părului,...) sunt destul de frecvente în anumite regiuni geografice. Concentraţia seleniului în ţesuturile animale reflectă disponibilitatea sa în mediul înconjurător, produsele de origine animală constituind sursele cele mai uzuale pentru om.

Referitor la acţiunea farmacologică a seleniului se poate arăta că acest element este esenţial organismelor vii, el participând la numeroase procese biologice legate de: menţinerea integrităţii musculare şi eritrocitare; activitatea ADN-ARN; activitatea unor enzime esenţiale, micşorarea toxicităţii unor cationi ca Hg^{2+}, CH_3Hg^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+; creşterea şi fertilitatea animalelor; menţinerea activităţii şi mobilităţii spermatozoizilor; menţinerea funcţiei pancreatice; integritatea cheratinelor şi evitarea hipercheratozelor şi cataractelor; stimularea sintezei de anticorpi (imunoglobuline) şi a sintezei ubichinonelor (coenzima *Q*) la animale; prevenirea necrozelor ficatului şi a distrofiei musculare la animale. S-a observat, de asemenea, că populaţia din regiunile selenifere prezintă o predispoziţie ridicată la cariile dentare, seleniul exercitând un efect inhibitor asupra fluorului în cariile dentare.

Având în vedere rolul deosebit al seleniului în organismele vii, s-a impus necesitatea elaborării unor metode sensibile şi selective de determinare a acestuia din diferite medii, multe dintre acestea implicând şi tehnicile polarografice şi voltametrice.

Dr. chim. ION G. TĂNASE, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

Reducerea speciilor chimice ale seleniului pe electrodul picător de mercur

Referitor la comportarea electrochimică a seleniului pe electrodul picător de mercur, pot fi scoase în evidență următoarele aspecte [4]:

a. Speciile chimice Se^{6+}, H_2SeO_4 și SeO_4^{2-} sunt mai puțin stabile față de reducătorii chimici comparativ cu compușii corespunzători ai sulfului. Vitezele de reducere electrochimică a acestora sunt însă prea mici pentru obținerea undelor de reducere electrochimică în curent continuu, în mediu acid, neutru sau alcalin, conform ecuației:

$$SeO_4^{2-} + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons \cdot HSeO_3^- + H_2O \quad (1)$$

Această reacție are loc la potențiale foarte pozitive (+1,075 V față de electrodul saturat de calomel) și este atât de lentă încât se observă un curent nefaradaic în determinările voltametrice obișnuite.

Pentru determinarea polarografică și voltametrică a Se(VI), formă chimică practic inactivă electrochimic, este necesară reducerea sa la Se(IV), formă activă electrochimic, reducere care se face în soluție, ce conține anionul Cl^-, când are loc reacția:

$$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2 \quad (2)$$

b. Ionul $Se4^+$ este electroactiv la suprafața electrodului picător de mercur în mediu acid, neutru sau slab bazic [4-6]. Înregistrând curbele de reducere polarografică a ionului Se^{4+} în domeniul de *p*H=4,85-11,00, se constată că în domeniul de *p*H=4,85-5,90 apar trei unde principale de reducere. În mediu acid prima undă de reducere este divizată în mai multe trepte, în timp ce la pH=8,00-9,00 persistă doar cea de-a treia undă, iar la *p*H > 9,00, nu mai este observabilă reducerea.

Datele obținute pe cale coulometrică [4] au arătat că la cele două extreme ale domeniului de *p*H, curentul limită de difuzie total rezultă din reducerea de $6e^-$ până la H_2Se și Se^{2-}, în mediu puternic acid, conform reacției (3)

$$H_2SeO_3 + H^+ + 6e \rightleftharpoons \cdot H_2Se + 3H_2O, \quad (3)$$

și conform reacției (4)

$$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons \cdot Se^{2-} + 6HO^- \quad (4)$$

la valori de pH > 8,00.

Intensitatea curentului total de difuzie la valori intermediare de *p*H reprezintă două treimi din valorile extreme, acestea indicând o reducere de 4e în domeniul de *p*H=3,00-7,00.

Potențialul de semiundă corespunzător celei de-a doua unde este identic, la toate valorile de *p*H abordate, cu cel al undei anodice de oxidare a Se^{2-}, care rezultă din reacția:

$$Hg + H_2Se \rightleftharpoons HgSe + 2H^+ + 2H^+ + 2e^- \quad (5)$$

ceea ce dovedește că această a doua undă de reducere este reflexia catodică a reacției anodice (5).

c. Lingane și Niedrach [5,6] au observat că Se^{2-}, asemenea S^{2-}, depolarizează electrodul picător de mercur cu apariția unei unde anodice, corespunzătoare reacțiilor:

$$Hg + H_2Se \rightleftharpoons \cdot 2H^+ + 2e + HgSe \quad (6)$$

(în mediu acid)

$$Hg + Se^{2-} \cdot \rightleftharpoons HgSe + 2e \quad (7)$$

(în mediu bazic)

Practic, s-a observat o singură undă anodică bine diferită de toate valorile de *p*H din domeniul 0-12,00, reacția fiind reversibilă. Modificarea potențialului de semiundă anodic de la -0,490 față de ESC la *p*H-0 la -0,940 V față de ESC la *p*H = 12,00, este o funcție de *p*H deoarece predomină specia H_2Se.

În afara acestor specii ale seleniului, o serie de compuși organici ai acestuia prezintă o comportare polarografică și o voltametrie interesantă [7-9].

Cunoscută fiind comportarea polarografică a diferitelor specii chimice ale seleniului pe suprafața electrodului picător de mercur, a fost posibilă în ultimii ani utilizarea tehnicilor polarografice și voltametrice în vederea determinării cantitative a seleniului în diferite medii. Astfel, din materiale semiconductoare seleniul a fost determinat prin polarografie în curent alternativ sinusoidal și polarografie impulsională [10-15]. De asemenea, prezența seleniului în ape (naturale, de mare, contaminate, reziduale, miniere), în soluri și în minerale, în aliaje, a făcut necesară determinarea acestuia prin metode de analiză precise și sensibile, printre acestea numărându-se și tehnicile polarografice [16-19]. Determinarea urmelor de seleniu din sângele uman și alte probe biologice, precum și din apă de mare, a fost realizată în special

utilizând polarografia impulsională diferențială și polarografia catalitică [20-29].

Determinarea exactă și selectivă a urmelor de seleniu din diferite medii se poate realiza foarte bine prin voltametrie de stripping electrochimic, prin două variante: voltametria de stripping anodic (ASV) și voltametria de stripping catodic (CSV) [30-46].

Partea experimentală

Măsurările polarografice în curent continuu și în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă cât și cele voltametrice, au fost efectuate cu ajutorul unui ansamblu polarografic Tacusell PRG 3, utilizând o celulă polarografică cu trei electrozi tip RM 06 prevăzută cu manta de termostatare. Electrodul picător de mercur este realizat dintr-o capilară de sticlă tip CM 10/68 cu lungimea de 10 cm și diametrul interior de 60-80 μm, debitul masic al mercurului de 5,05 $mg.s^{-1}$ și timpul de viață al picăturii fiind τ = 2,08 s, caracteristici care au fost determinate la ε = -0,500 V față de ESC, în KCl 0,1 $mol.L^{-1}$, pentru o înălțime h = 65 cm a coloanei de mercur. Drept electrod de referință a fost folosit un electrod de calomel saturat tip K-401 Radiometer, iar ca electrod auxiliar s-a folosit un electrod din platină sub formă de fir spiralat cu suprafață mult mai mare decât cea a electrodului de lucru, tip Tacussel tip Pt 121.

Toate substanțele folosite pentru prepararea soluțiilor necesare realizării măsurătorilor polarografice și voltametrice au fost de înaltă puritate sau cel puțin tip p.a., iar apa necesară preparării soluțiilor și clătirea sticlăriei de lucru, a fost tetradistilată, ultima distilare fiind realizată într-o instalație de cuarț. Toate masurările au fost efectuate în condiții strict controlate de temperatură la 25±0,1°C, iar înaintea realizării măsurărilor polarografice, soluțiile din celula polarografică au fost în prealabil dezaerate prin barbotarea în acesta a unui curent de argon purificat timp de 10 min.

Rezultate și discuții

Datele existente în literatura de specialitate arată că specia ionică Se^{4+} este electroactivă la suprafața electrodului picător de mercur apos acid, neutru sau slab bazic. Elaborarea unor metode de determinare cantitativă a unor specii electroactive pe suprafața electrodului picător de mercur, mai ales la concentrații mai coborâte (10^{-4}-10^{-8} $mol.L^{-1}$), necesită înainte de toate, un studiu aprofundat asupra cineticii reducerii sau oxidării acesteia, în mediu apos sau neapos, folosind diferiți electroliți indiferenți. Trebuie precizat de la bun început că seleniul este relativ solubil în mercur și prezintă deci tendințe de a forma amalgame, ceea ce prezintă un avantaj pentru utilizarea electrozilor de mercur în determinarea pe cale electrochimică a acestuia.

Din cele trei unde de reducere în KCl 0,1 $mol.L^{-1}$, ce apar pentru reducerea Se^{4+} pe electrodul picător de mercur în curent continuu, numai cea de-a II-a undă de reducere dă un semnal în curent alternativ sinusoidal, deci numai aceasta corespunde unui proces de reducere reversibil, celelalte două corespunzând unor procese ireversibile de electrod (fig. 1).

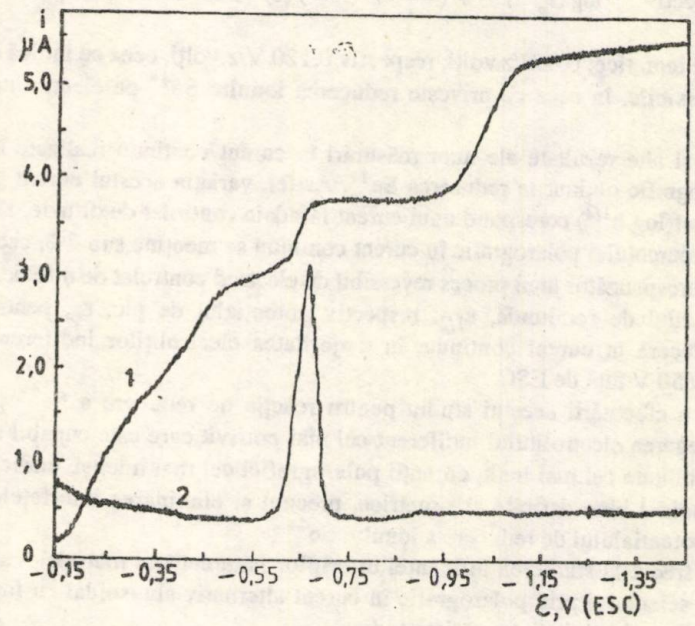


Fig.1. Polarograma în curent continuu (*1*) și respectiv, în curent alternativ sinusoidal (*2*) obținute pentru reducerea Se^{4+} în mediu de KCl 0,1 $mol.L^{-1}$, la o concentrație de $2,10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ ν = 60 Hz, φ = 0, ΔE = 5 mV

Pentru determinarea cantitativă a seleniului prin polarografie în curent continuu şi polarografie în curent alternativ sinusoidal, s-a folosit ce-a de-a doua undă de reducere în curent continuu, al cărei potenţial de semiundă este plasat între -0,550 şi -0,650 V faţă de ESC atunci când se foloseşte drept electrolit indiferent KCl la diferite concentraţii. În figura 2 sunt prezentate polarogramele în curent continuu şi în curent alternativ sinusoidal pentru reducerea Se^{4+} în mediu apos de KCl 0,1 $mol.L^{-1}$, la o concentraţie de 2.10^{-4} $mol.L^{-1}$, pentru un domeniu mai restrâns de potenţiale, iar în tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile polarogramelor în curent continuu şi în curent alternativ sinusoidal obţinute pentru reducerea Se^{4+} pe electrodul picător de mercur în diferiţi electroliţi indiferenţi.

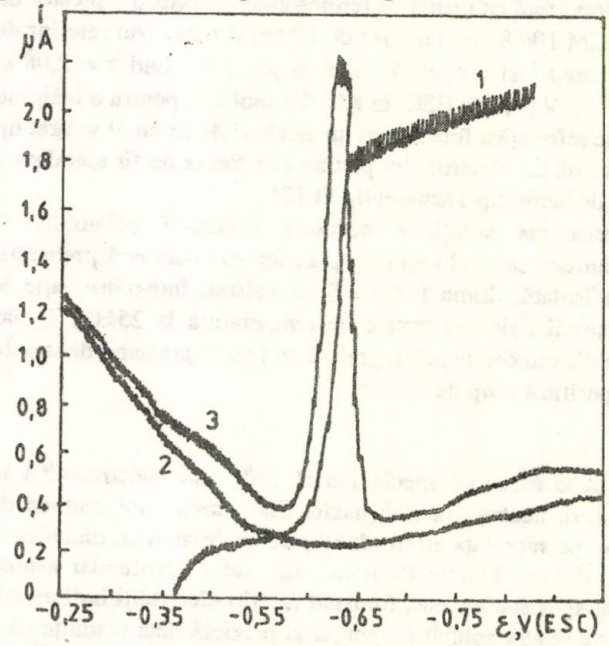


Fig. 2. Polarogramele în curent continuu (*1*) şi în curent alternativ sinusoidal (*2,3*), obţinute pentru reducerea Se^{4+} la o concentraţie de 2.10^{-4} $mol.L^{-1}$ pentru un domeniu mai restrâns de potenţiale (ν = 60 Hz, φ = 0, ΔE = 10 mV)

În majoritatea electroliţilor indiferenţi testaţi curbele polarografice corespunzătoare reducerii cu $4e^-$ a Se^{4+} în curent continuu, cât şi în curent alternativ sinusoidal, sunt bine definite şi simetrice.

Acest studiu a permis determinarea potenţialelor de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, a potenţialelor de pic, ε_p, a lărgimii picurilor la semiînălţime $b_{1/2}$ pentru polarogramele în curent alternativ.

Dacă pentru aprecierea gradului de reversibilitate al procesului de electrod studiat sunt luate în considerare valorile lărgimii curbelor polarografice în curent alternativ la semiînălţime, se poate observa că pentru marea majoritate a electroliţilor indiferenţi testaţi sunt foarte apropiate de valoarea teoretică $b_{1/2}$=90/z.mV.

Pentru determinarea potenţialelor de semiundă şi a potenţialelor de pic, a coeficienţilor transferului de sarcină, s-a efectuat analiza logaritmică a polarogramelor în curent continuu, cât şi a polarogramelor în curent alternativ sinusoidal obţinute la reducerea ionului Se^{4+} în mediile enumerate în tabelul 1.

Pentru majoritatea electroliţilor indiferenţi testaţi, reprezentările grafice $\log \frac{i}{i_d - i} = f(\varepsilon)$ pentru polarogramele în curent continuu şi respectiv $\log (i_p/i)^{1/2} + (\frac{i_p - i}{i})^{1/2} = f(\varepsilon)$, sunt lineare, iar pantele acestora sunt foarte apropiate de valorile teoretice: 0,059/z volţi, respectiv 0,120 V/z volţi, ceea ce indică o reacţie care se apropie de condiţii reversibile, în ceea ce priveşte reducerea ionului Se^{4+} pe electrolitul picător de mercur.

În sprijinul acestei afirmaţii vin şi alte rezultate ale unor măsurări în curent continuu realizate în scopul stabilirii naturii curentului polarografic obţinut la reducerea Se^{4+}. Astfel, variaţia acestui curent în funcţie de $h^{1/2}$ cît şi reprezentarea $\log i_d = f(\log h^{1/2})$ corespund unui curent faradaic controlat de difuzie. De asemenea, coeficientul de temperatură a curentului polarografic în curent continuu se menţine sub 2%, ceea ce indică un curent de natură faradaică corespunzător unui proces reversibil de electrod controlat de difuzie.

Din tabelul 1 rezultă că potenţialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, respectiv potenţialul de pic, ε_p, pentru reducerea Se^{4+}, a doua treaptă de reducere în curent continuu, în majoritatea electroliţilor indiferenţi testaţi, este cuprins între -0,550 V şi -0,650 V faţă de ESC.

Rezultatele obţinute ca urmare a efectuării acestui studiu pentru reacţia de reducere a Se^{4+} pe electrodul picător de mercur, permit alegerea electrolitului indiferent cel mai potrivit care este capabil să asigure acestei reacţii gradul de reversibilitate cel mai înalt, curenţii polarografici cei mai intenşi, curbele polarografice în curent alternativ sinusoidal bine definite şi simetrice, precum şi eliminarea interfeţelor cationilor care se reduc în vecinătatea potenţialului de reducere a ionului Se^{4+}.

Odată efectuat acest studiu, s-a trecut la studierea influenţei diferiţilor parametri ai metodei, care condiţionează determinarea sensibilă a seleniului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă, în sensul creşterii sensibilităţii şi selectivităţii acestei metode.

Tabelul 1

Electrolitul indiferent	$\varepsilon_{1/2}$ volți în ESC	ε_p volți în ESC	$b_{1/2}$ mV
KCl 0,01 mol. L^{-1}	-0,578	-0,583	35
KCl 0,03 mol. L^{-1}	-0,572	0,5 78	35
KCl 0,10 mol. L^{-1}	-0,565	-0,570	35
KCl 0,50 mol. L^{-1}	-0,550	0,555	35
NH_4 0,1 mol. L^{-1}	-0,565	-0,574	37
KNO_3 0,1 mol.L^{-1}	-0,585	-5,590	36
$NaNO_3$ 0,1 mol.L^{-1}	-0,578	-0,582	36
NH_4NO_3 0,1 mol.L^{-1}	-0,540	-0,546	36
$LiClO_4$ 0,1 mol.L^{-1}	-0,575	-0,582	37
$NaClO_4$ 0,1 mol.L^{-1}	-0,565	-0,574	37
Li_2SO_4 0,1 mol.L^{-1}	-0,610	-0,617	38
Na_2SO_4 0,1 mol.L^{-1}	-0,605	-0,609	38
K_2SO_4 0,1 mol.L^{-1}	-0,615	-0,620	38
NH_4NO_3 0,1 mol.L^{-1}	-0,540	0,546	37
Acetat de Na 0,1 mol.L^{-1}	-0,605	-0,610	38
NaSCN 0,1 mol.L^{-1}	-0,630	-0,638	38
KSCN 0,1 mol.L^{-1}	-0,625	-0,629	38
NH_4SCN 0,1 mol.L^{-1}	-0,617	-0,624	38
Oxalat de K 0,1 mol.L^{-1}	-0,635	-0,642	39
Citrat de K 0,1 mol.L^{-1}	-0,640	-0,650	39
HCl 0,1 mol.L^{-1}	-0,590	-0,595	35
HBr 0,1 mol.L^{-1}	-0,612	-0,620	36
HNO_3 0,1 mol.L^{-1}	-0,618	-0,625	36
H_2SO_4 0,1 mol.L^{-1}	-0,615	-0,622	38
$HClO_4$ 0,1 mol.L^{-1}	-0,605	-0,614	37

Pentru a se obține sensibilitate ridicată, combinată cu o bună precizie și selectivitate, este necesar ca parametrii caracteristici acestei tehnici (amplitudinea, ΔE, și frecvența ale tensiunii alternative suprapuse, faza de detecție sensibilă φ) să fie optimizați. În acest sens, s-a acționat mai întâi asupra influenței amplitudinii ΔE a tensiunii alternative suprapuse și a frecvenței, asupra creșterii sensibilității metodei la determinarea cantitativă a Se^{4+}. În figura 3 se prezintă modul de variație a curentului faradaic și a curentului capacitiv la diferite valori ale amplitudinii ΔE în domeniul 0,5-8 mV pentru o concentrație de 5.10^{-5} mol.L^{-1} Se^{4+} în KCl 0,1 mol.L^{-1}.

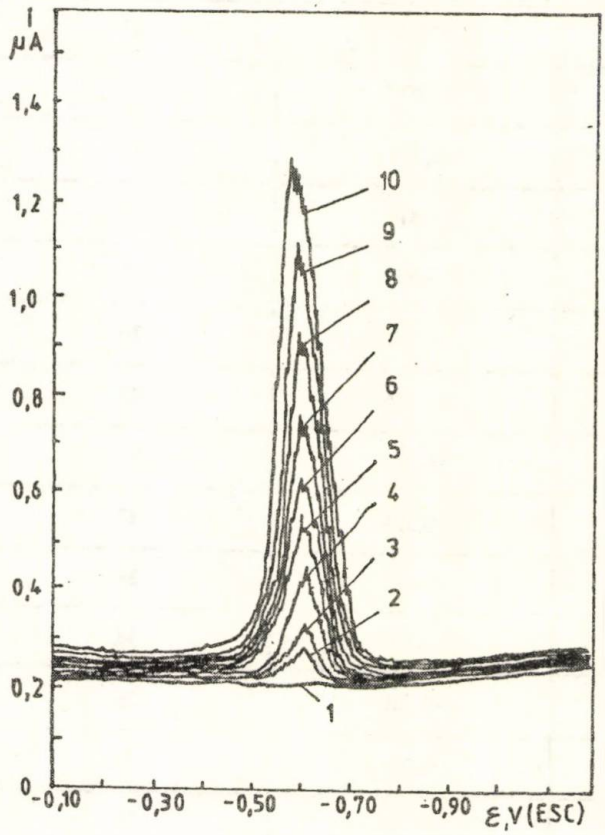


Fig. 3. Influența amplitudinii tensiunii alternative sinusoidale suprapuse, DE, asupra curentului maxim de pic, corespunzător reducerii Se^{4+} la o concentrație 5.10^{-5} mol.L^{-1} în KCl 0,1 mol.L^{-1}

În general dependența lineară a curentului maxim de pic față de amplitudinea tensiunii alternative suprapuse depinde de frecvența acesteia și de concentrația depolarizantului. Astfel, pentru = 50 Hz, în domeniul concentrațiilor relativ mare (10^{-4} -10^{-6} mol.L^{-1}), dependența este lineară până la amplitudini de circa 12 - 15 mV, în timp ce la concentrații mai scăzute (10^{-6} - 10^{-7} mol.L^{-1}) dependența este lineară până la amplitudini de 20-25 mV. Urmărirea dependenței curentului maxim de pic de frecvența tensiunii alternative suprapuse, la diferite valori ale amplitudinii acesteia, a scos în evidență faptul că există o dependență lineară a curentului maxim de pic de amplitudine ΔE atunci când se lucrează la frecvențe mai mici decât 100Hz, valorile cele mai favorabile ale frecvenței situându-se în jur de 50-60 Hz.

Rolul valorii fazei de detecție în polarografia în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă este evidentă în primul rând asupra mărimii componentelor faradaică și capacitivă a curentului polarografic înregistrat, cât și asupra formei, bunei definiri și simetriei polarogramelor înregistrate în curent alternativ (fig. 4.). Din datele experimentale s-a observat că valoarea componentei faradaice este maximă atunci când φ=0.

Cunoscându-se modul de acțiune a parametrilor de bază ai metodei, s-a trecut la analiza dependenței curentului maxim de pic în funcție de concentrația depolarizantului (fig. 5). Cum însă concentrația depolarizantului nu este singurul parametru de care depinde curentul maxim de pic, pentru întocmirea unor grafice, a fost necesar să se aibe în vedere modul de acțiune a parametrilor metodei pentru fiecare domeniu de concentrații studiat, astfel încât să fie păstrată dependența lineară dintre curentul maxim de pic și concentrație (fig. 6 și 7). Din acest motiv, dar având în vedere și faptul că seleniul (IV) se reduce în condiții apropiate de reversibilitate pe electrodul picător de mercur într-un număr mare de electroliți indiferenți, pentru determinarea sa prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă a fost ales drept electrolit indiferent KCl 0,1 mol.L^{-1}, acesta asigurând cel mai înalt grad de reversibilitate a reacției de electrod și deci obținerea celor mai intense semnale.

În privința limitei de detecție în determinarea Se^{4+} prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă, aceasta a fost apreciată a fi în jur de 5.10^{-7} mol.L^{-1}.

Din cele prezentate rezultă că polarografia în curent continuu cuplată cu polarografia în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă poate fi utilizată cu succes pentru determinarea cantitativă a Se^{4+} pe un domeniu larg de concentrații cuprins între 10^{-3}-5.10^{-7} mol.L^{-1} și într-un număr mare de electroliți indiferenți (de preferință KCl 0,1 mol.L^{-1} sau HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$). Metoda este precisă, deviația relativă standard este de 3,5% (n=10) la un nivel de 5.10^{-5} mol.L^{-1} Se^{4+} și a fost aplicată pentru

determinarea Se^{4+} din apă de râu și din ape minerale. În figura 8 sunt prezentate polarograme obținute la determinarea seleniului dintr-o apă minerală prelevată de la izvoare de la Olănești, iar în tabelul 2 sunt prezentate rezultatele determinărilor cantitative de seleniu din apă de râu și ape minerale.

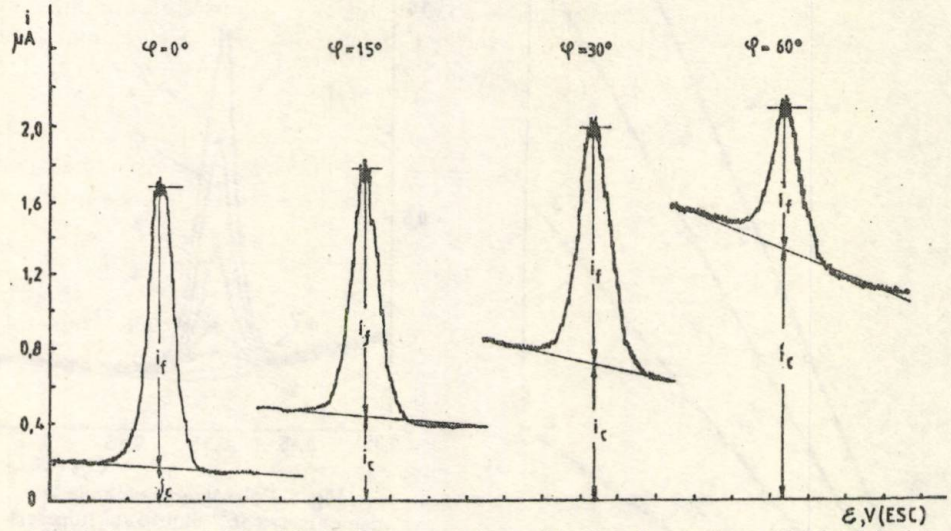


Fig. 4. Variația curentului faradaic, i_f, și a curentului capacitiv, i_c, în funcție de unghiul fazei de detecție pentru reducerea ionului Se^{4+} 2.10^{-4} mol.L^{-1} HCl 0,1 mol.L^{-1} ν = 50 Hz, Δ = 10 mV, t = 25°C

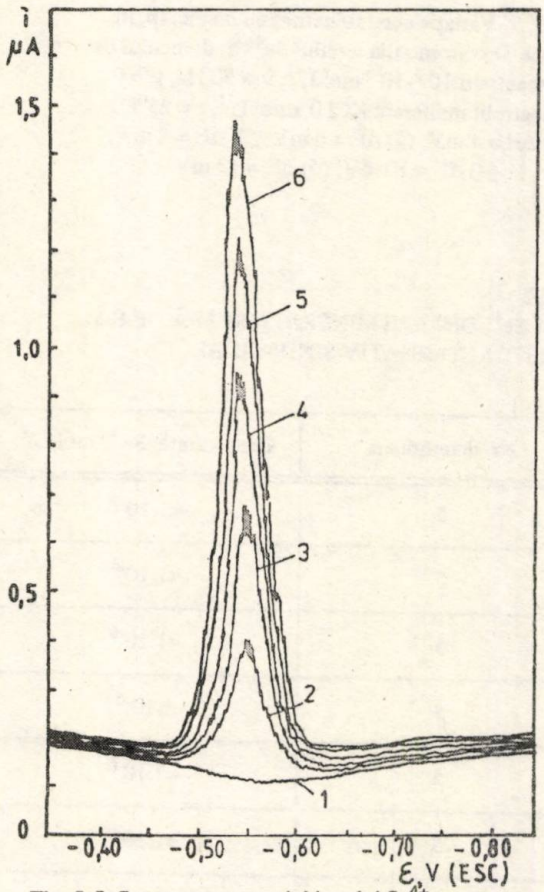


Fig. 5. Influența concentrației ionului Se^{4+} asupra curentului maxim de pic, i_p, în KCl 0,1 mol.L-1, ΔE = 5 mV, ν = 50 Hz, φ = 0, t = 25°C (*1*) Curent de fond: (*2*) 1.10^{-5} mol.L^{-1}; (*3*) 2.10^{-5} mol.L^{-1}; (*4*) 3.10^{-5} mol.L^{-1}; (*5*) 4.10^{-5} mol.L^{-1}; (*6*) 5.10^{-5} mol.L^{-1} Se^{4+}

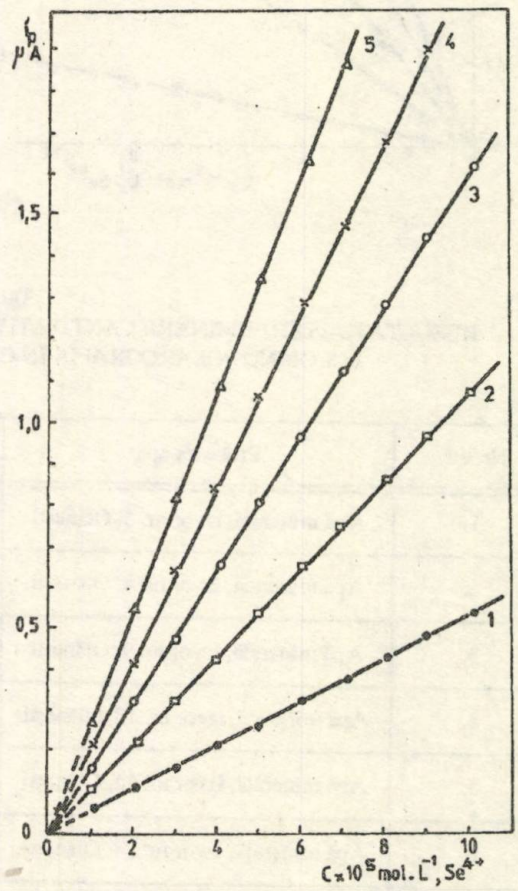
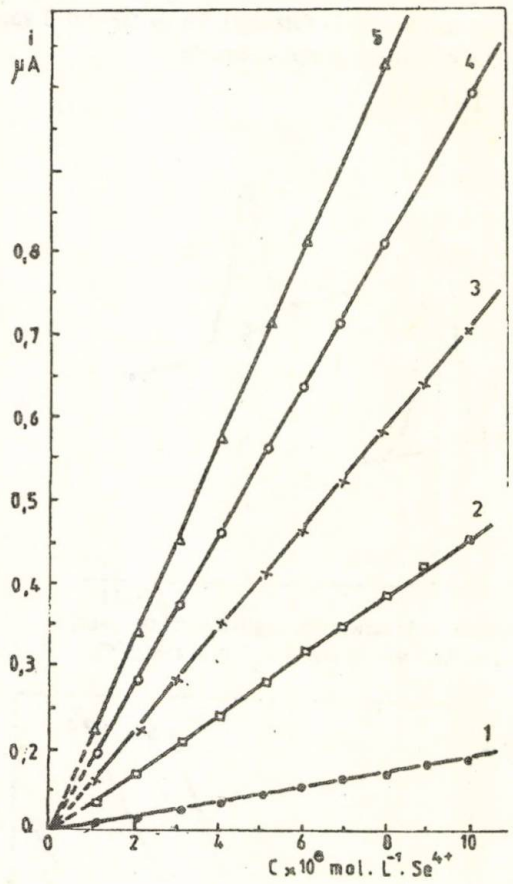


Fig. 6. Variația curentului maxim de pic, i_p, în funcție de concentrația Se^{4+} în domeniul de concentrații 10^{-4}-10^{-5} mol.L^{-1}, ν = 50 Hz, φ = 0. Electolit indiferent KCl 0,1 mol.L^{-1}, t = 25°C (*1*) ΔE = 1 mV; (*2*) ΔE =2 mV; (*3*) ΔE =3 mV; (*4*) ΔE =4 mV; (*5*) ΔE =5 mV



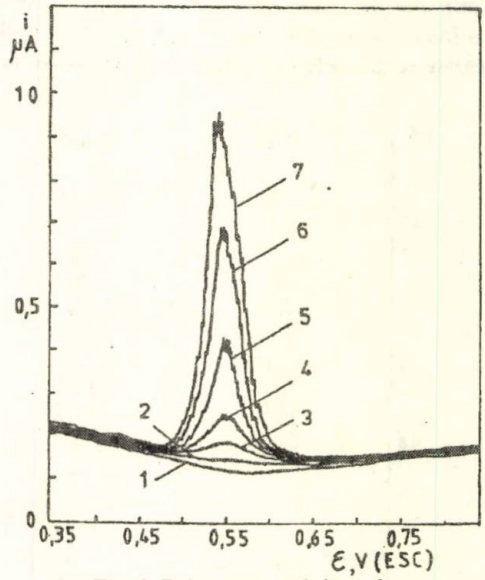


Fig. 8. Polarograme obținute la determinarea Se^{4+} dintr-o apă minerală preluată de la izvoare din Olănești

Fig. 7. Variația curentului maxim de pic, ip, în funcție de concentrația ionului Se^{4+} în domeniul de concentrații 10^{-5}-10^{-6} mol.L^{-1}, ν = 50 Hz; φ = 0. Electrolit indiferent KCl 0,1mol.L^{-1}, t = 25°C. (*1*) ΔE = 4 mV; (*2*) ΔE = 6 mV; (*3*) ΔE = 8 mV; (*4*) ΔE = 10 mV; (*5*) ΔE = 12 mV

Tabelul 2

REZULTATUL DETERMINĂRII CANTITATIVE A Se^{4+} DIN APE MINERALE ȘI APĂ DE RÂU FOLOSIND POLAROGRAFIA ÎN CURENT ALTERNATIV SINUSOIDAL

Nr. crt.	Probe de apă	Nr. determinări	Concentrația Se^{4+} mol L^{-1}
1.	Apă minerală, izvor nr. 5, Olănești	5	$<1.10^{-6}$
2.	Apă minerală, izvor nr. 8, Olănești	5	$<1.10^{-6}$
3.	Apă minerală, izvor nr. 9, Olănești	5	$<1.10^{-6}$
4.	Apă minerală, izvor nr. 13, Olănești	5	1.10^{-6}
5.	Apă minerală, izvor nr. 14, Olănești	5	$<1.10^{-6}$
6.	Apă minerală, izvor nr. 24, Olănești	5	$<1.10^{-6}$
7.	Apă din Olănești	5	$<1.10^{-6}$
8.	Apă din Olt	10	$3,7.10^{-6}$

Bibliografie

1. GRECU, I., NEAMȚU, M. și ENESCU, L., Implicații biologice și medicale ale chimiei organice, Ed. Junimea, Iași, 1992, p. 146
2. OLINESCU, R. și GREABU, M., Mecanisme de apărare a organismului împotriva poluării chimice, Ed. Tehnică, București, 1982, p. 61,88,156,181
3. DAS, P.M., SODONA, J.R., GUPTA, R.K., Ann. Nutr. Metab., **33**, nr. 6, 1980, p. 347
4. KOLTHOFF, J.M. și LINGANE, J.J., Polarography, 2-nd. ed., **2** Interscience, New York, p. 347
5. LINGANE, J.J. și NIEDRACH, L.W., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 4115
6. LINGANE, J.J. și NIEDRACH, L.W., J. Amer. Chem. Soc.,**71**, 1949, p. 196
7. TSVENIASHVILI, V. Sh. și MALASHKHIY, M.V., Elektrokhimya, **20**, nr. 3, 1984, p. 381
8. TSVENIASHVILI, V. Sh., MALASHKHIY, M.V., SHVAIKA, O.P. și LIPNIȚSKII, V.F., Zh. Obsch. Khim., **54**, nr. 4, 1984, p. 915
9. CAI, Q. și SHI, W., Goodeng Xensiao Huaxue Xuebao, **9**, nr. 3, 1984, p. 287
10. KAOLAN, B.Ya. și SHIRYAEVA, O.A., Zavodsk. Lab., **96**, 1970, p. 1178
11. Mc CRARY, J.C. și ROSAMILIA, J.M., Anal. Chim. Acta, **142**, 1982, p. 231
12. RAMA RAO, G. SEETHA și REDDY S. JAYARAMA, Indian J. Chem., **22A**, 1983, p. 660
13. RAMA RAO, G. SEETHA și REDDY, S. JAYARAMA, Indian J. Chem., **23A**, 1984, p. 406
14. TRIVEDI, B.V. și THAKKAR, N.V., Talanta, **36**, nr. 7, 1989, p. 788
15. NAGOSA, J. și ONO, W., Bunseki Kagaku, **36**, nr. 11, 1987, p. 735
16. WHU, D., ZHANG, D. și LI X., Analyst (Londra), **114**, nr. 7, 1989, p. 793
17. FUSEN, D., XIANMING, Z. și LIHUA, J., Huaxue Fence, **25**, nr. 2, 1989, p. 84
18. VAN den BERG, G.M.G. și KHAN, S.H., Analytica Chimica Acta, **231**, 1990, p. 221
19. HASDEMIR, E. și SOMER, G., Analyst, Londra, **115**, 1990, p. 297
20. WANG, D. și PAN, J., Anal. Proc., Londra, **24**, 1987, p. 329
21. OHURA, H. și YAMASAKI, S., Bunseki Kagaku, **26**, 1977, p. 870
22. YANG, N. și HUAZHONG, S., Daxue Xuebao Zairan Kexueban, **25**, 1989, p. 65
23. WAN, Y., Fenxi Shiyanski **7**, 1988, p. 32
24. WANG, X., JIANG, X., Kuangys, **8**, 1988, p. 52
25. SHULIANG, Z. și QING, Y., Anal. Lett., **21**, nr. 2, 1988, p. 159
26. LIUX, T.Y., CHENG, W. și WU,Z., Shengwn Huaxue Yu Shengwn Wuli Jinzhan, **6**, 1987, p. 52
27. SU, X., JIANG, Y. și YANG, S., Haiyang Xuebao (Zhong Wenban), **8**, nr. 5, 1986, p. 653
28. CHENG, T., YANG, Q. și ZHANG, L., Fenxi Shiyanshi, **7**, 1988, p. 58
29. TAO, D., PAN, X., ZHOU, Z., HU,Z. și ZHON, L., Huanjing Kexue, **4**, 1983, p. 767
30. ADELOJU, S.B., BOND, A.M., BRIGGS, M.H. și HUGHENS, H.C., Anal. Chem., **55**, 1983, p. 2076
31. ADELOJU, S.B., BOND, A.M. și HUGHENS, H.C., Anal. Chim. Acta, **148**, 1983, p. 59
32. ANDREWS, R.W. și JOHNSON, D.C., Anal. Chem., **48**, 1978, p. 1056
33. ADELOJU, S.B., BOND, A.M. și BRIGGS, M.H., Anal. Chem. **57**, 1985, p. 1386
34. JAN, M.R., SMYTH, W.F. și HAQ, I., J. Chem. Soc., **9**, 1987, p. 375
35. BREYER, P. și GILBERT, B.P., Anal. Chim. Acta, **201**, 1987, p. 23
36. GRANZINA, J. și KUBLIC, Z., Anal. Chim. Acta, **143**, 1982, p. 121
37. ARLT, C. și NEUMAN, R., Fresenius Z. Anal. Chem., **282**, 1976, p. 463
38. CHRISTIAN, G.D., KNOCLOCK, E.C. și PURDY, W.C., ANal. Chem. **35**, 1963, p. 1128
39. VAJDA, F., Acta Chem. Sci. Hung., **63**, 1973, p. 257
40. BEN, A.R., HILL, J.O. și MAGEL, R.I., Analyst, Londra, **108**, 1983, p. 835
41. XU, T.G., XIANG, W.Z., THANG, F.Z. și DENG, J.G., Analyst, Londra, **113**, 1986, p. 1431
42. ZHANG, F., JI, L. și DENG, J., Huaxue Shijie, **25**, 1984, p. 132
43. ZHIKHAREV, J.N., ZHAKHAROV, M.S. și PENEV, X.V., Forn. Otkrytiy i Izobret, **22**, 1988, p. 145
44. SHOEDOVA, I.N., KAPLAN, B.Ya. și VARAVKO, T.N., Zavod, Lab., **49**, 1983, p. 22
45. KAPLIN, A.A. și PORTNYAGINA, E.O., Zh. Anal. Khim., **36**, 1981, p. 1961
46. TOELG, G. și KAISER, G., Fresenius Z. Anal. Chim., **325**, 1986, p. 32

Intrat în redacție: 23 XII 1992

TEOFANA MAXIM
MARIA OPREA
MIHAI RADU

Determinarea β-hidroxietilmetiltereftalatului şi bis(β-hidroxietil)-tereftalatului prin cromatografie gaz-lichid

C.Z.: 545.844

A rapid and easy method for the separation and dosing the β-hydroxyethylmethyl-terephthalate and bis(β-hydroxyethyl-terephthalate) obtained as dimethyl terephthalate transesterification with ethylene glycol reaction products is presented. The abovementioned compounds were separated by gas-liquid chromatography polar compounds separation, without turning these products into low polarity derivatives.
The method can be applied in dimethyl-terephthalate transesterification kinetics with ethylene glycol.

β-hidroxietilmetiltereftalatul (HEMT) şi bis(β-hidroxietil) -tereftalatul (BHET) sunt produşi ai reacţiei de transesterificare a dimetiltereftalatului (DMT) cu etilenglicol (EG). Această reacţie constituie prima etapă a procesului de sinteză a polietilentereftalatului (PET), materia primă din care se obţin fibrele poliesterice.

Transesterificarea decurge prin reacţii consecutive, aşa cum rezultă din ecuaţia prezentată în figura 1. La un moment dat al desfăşurării reacţiei de transesterificare, în mediul de reacţie se găsesc: reactanţi (DMT şi EG); produşi de reacţie (HEMT şi BHET) şi oligomeri, care sunt, de fapt, produşi de policondensare a BHET la faze avansate ale reacţiei de transesterificare.

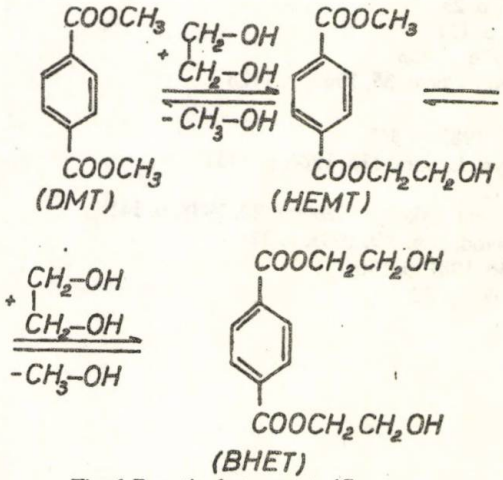


Fig. 1 Reacţia de transesterificare a dimetiltereftalatului cu etilenglicol

Scopul lucrării îl constituie prezentarea unei metode analitice, accesibile, de separare şi dozare a HEMT şi BHET, care să permită urmărirea variaţiei concentraţiei acestor compuşi, alături de DMT, pentru a avea, astfel, un control asupra cineticii reacţiei de reesterificare în procesul de sinteză a PET.

Datele din literatura de specialitate menţionează metodele de separare cromatografică, ca având rezultate satisfăcătoare în dozarea compuşilor în discuţie. În acest sens se poate face o grupare a datelor de literatură, după tehnicile de lucru aplicate şi perioada în care sunt publicate.

În lucrările publicate înainte de 1970 [1, 2] s-a folosit cromatografia pe strat, pentru separarea produşilor de reestificare; după 1970 s-a folosit cromatografia de gaze [3,4], iar după 1980 se recomandă cromatografia de lichide de înaltă performanţă, ca fiind cea mai rapidă şi cu rezultate reproductibile [5].

Dintre tehnicile analitice disponibile autorii au folosit cromatografia gaz-lichid, întrucât este cea mai accesibilă, fiecare laborator de analiză din industria producătoare de fibre poliesterice dispunând de cel puţin un cromatograf de gaze.

Chim. TEOFANA MAXIM, ing.MARIA OPREA, ing. MIHAI RADU, Institutul de Cercetări Chimice Bucureşti

Partea experimentală

Este cunoscut că produşi de tipul HEMT şi BHET, cu grupe terminale oxidril, puternic polare, sunt greu de eluat reproductibil de pe faza staţionară, de aceea în majoritatea cazurilor se recurge la transformarea lor chimică în compuşi de polaritate mai mică, înainte de introducerea în coloană. Astfel, Atkinson şi Calouche [3] au recurs la transformarea grupelor oxidril în derivaţi ai trimetilsilanului, iar Berger şi Tucek[5] au acetilat grupele oxidril, apoi au separat compuşii amestecului de transesterificare prin cromatografie gaz-lichid.

Întrucât procesul transformării chimice a compuşilor cu grupe hidroxil în derivaţi de polaritate mai mică măreşte timpul de determinare şi crează dificultăţi în obţinerea etaloanelor, autorii şi-au propus să găsească condiţiile în care să se realizeze o separare reproductibilă a compuşilor luaţi în discuţie, fără modificarea lor chimică înainte de analiză.

S-a lucrat pe un cromatograf Carlo Erba, model Fractovap 2450, detector cu ionizare în flacără, înregistrator Speedomax XL 862. La alegerea coloanei şi fazei staţionare s-a avut în vedere polaritatea HEMT şi BMET, de aceea au fost selectate următoarele condiţii:

- coloană cromatografică din sticlă cu lungimea 2 m şi diametrul 3 mm;
- fază staţionară,OV-1;
- suport, gaz-chrom Q, 80-100 mesh;
- temperatura de lucru în coloană, 220°C (izoterm);
- temperatura la detector, 275°C;
- temperatura în camera de vaporizare, 275°C;
- gaz purtător, azot, cu debitul de 20 l/min.;
- gaze de ardere la detector, hidrogen cu aer (1:10).

Probele pentru analiză au fost prelevate din vasul de reacţie la intervale de 10 min. în prima parte, apoi la viteză de reacţie mai mică, la 30 min. S-au adus probele în soluţie cloroform-metanol 1:1(volum), solvenţi care permit dizolvarea tuturor compuşilor din amestecul de reacţie, cu excepţia oligomerilor de PET, care se separă prin filtrare.

În condiţiile prezentate s-a reuşit separarea principalilor compuşi din mediul de reacţie la timpii de reţinere indicaţi pe cromatograma din figura 2.

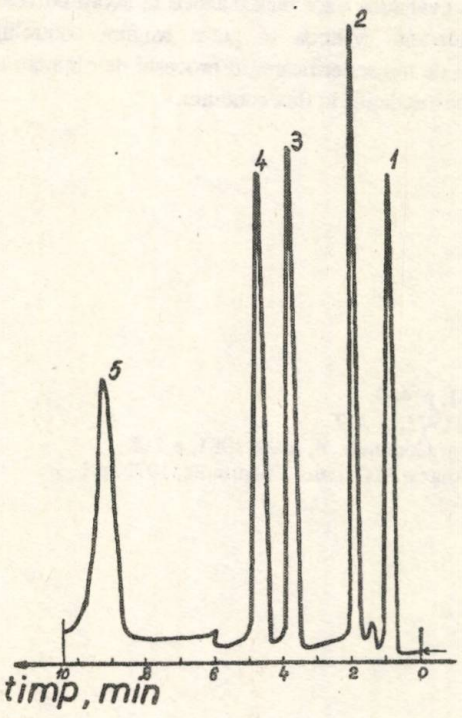


Fig.2 Gaz-cromatograma uneia din probele analizate: *1*- solvenţi; *2* - DMT; *3* - HEMT; *4* - standard; *5* - BHET

Metoda de calcul folosită pentru determinarea cantitativă a DMT, HEMT, şi BMET, a fost cu standard intern. În cazul de faţă, s-a folosit ca standard intern esterul metalic al acidului pelmitic, C_{16}, cu timp de reţinere 4,8 min. S-au preparat amestecuri sintetice DMT plus standard intern şi HEMT plus BHET plus standard intern, pentru determinarea factorului de răspuns al fiecărui component în parte, faţă de standard. În calcul s-a ţinut seama de puritatea etaloanelor (DMT, 99,98%, HEMT, 87%, BHET, 96,5%), ultimile fiind sintetizate şi purificate în laborator.

Pentru a urmări reproductibilitatea celor doi compuşi, HEMT şi BHET, la separarea pe coloană, s-a injectat de 10 ori fiecare probă şi s-au calculat ariile vârfurilor de eluţie, după tehnica de calcul practicată în mod curent. S-au calculat eroarea pătratică medie şi eroarea relativă.

Rezultate şi discuţii

Din cromatograma obţinută la separarea componenţilor din una din probele analizate (fig.2), se pot observa ordinea de eluţie şi timpii de reţinere pentru fiecare component.

Rezultatele calculului erorilor sunt prezentate în tabelul 1. Eroarea relativă obţinută în determinarea concentraţiei HEMT, cât şi în BHET are valori mai mici în determinările de laborator decât cele prezentate în lucrarea luată de autori drept referinţă [3].

Tabelul 1
CALCULUL ERORILOR

Componentul determinat cromatografic	Nr. determinări,N	Valoarea medie,X	Eroarea pătratică medie,τ	Eroarea relativă,S,%
HEMT	10	2,80	±0,14	±1,70
BHET	10	45,63	±2,95	±2,15

Rezultatele analizelor cromatografice au fost concretizate în graficul ce reprezintă variația concentrației unuia din reactanți (DMT) și a celor doi produși de reacție (HEMT și BHET) în timpul reacției de transesterificare a DMT cu EG, așa cum se vede în figura 3.

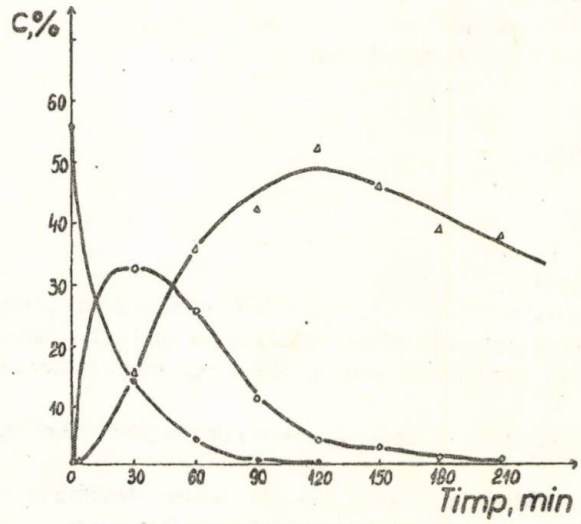


Fig.3 Variația concentrației în timpul reacției de transesterificare
• DMT; o HEMT; Δ BHET

Curbele obținute sunt tipice reacțiilor consecutive: se formează întâi intermediarul HEMT, care ajunge la concentrație maximă după 30 min. de reacție, se menține la această concentrație timp de 20 min., apoi concentrația sa scade odată cu creșterea concentrației produsului final de reacție, BHET. Curba concentrației BHET nu formează palier la concentrația maximă, ci apare o scădere în timp, din cauza condensării moleculelor de BHET cu formare de oligomeri.

Observațiile autorilor în legătură cu cinetica reacției de reesterificare a DMT cu EG sunt în acord cu datele de literatură [4, 6].

Prin metoda propusă se poate realiza, simplu și rapid, separarea și dozarea, cu bună reproductibilitate, a bisglicolilor menționați. Rezultatele obținute au permis evaluarea unor date cinetice în acord cu cele din literatură. Metoda ar putea asigura controlul reacției de transesterificare, în procesul de obținere a PET, pe instalațiile în flux continuu.

Bibliografie

1. Pyl, T., și WUNTKE,K., Plaste u. Kautchuk, **15**, 1968, p. 274
2. Pyl, T., și WUNTKE,K., Plaste u. Kautchuk, **16**,1969, p. 257
3. ATKINSON,R.R.J. și CALOUCHE,S., Anal.Chem., **43**, nr. 3, 1971, p. 460
4. BERGER,W., TÜCEK,E., Faserforschung u. Textiltech., **24**, nr. 8, 1973, p. 317
5. HENKE,H. și FORSTER,K., J.High Resol.Chromatogr. Chromatogr.Commun., 4, nr. 8, 1981, p.415
6. DIMOV,K.,TERLEMESJAN,E.,GROSEVA,A. și HUBAWÜ,S.,Angew.Makromol.Chemie,**28**, 1973, p.1

Intrat în redacție: 13 VIII 1993

ŞTEFAN IVĂŞCAN
GEORGETA MATZA
LUCIAN GAVRILĂ
DANIELA GAVRILĂ

Metode neconvenţionale utilizate pentru măsurarea vitezei de coroziune a sistemelor metalice

C.Z.: 620.193.4

The paper presents the results obtained measuring the corrosion rate on an AISI U.G. 316L (W1.4435.2) austenitic pannel of an urea synthesis reactor from a Stamicarbon stripping type urea plant.

This corrosion rate was ultrasonically measured by the protection material thickness losses; these measurements showed that the corrosion rate is higher in the reactor lower part, where both thermal and hydrodynamic conditions are more severe. The reactor rings are attacked more than the corresponding trays, because of some supplementary erosion and abrasion phenomena. In as far as the time was concerned, the corrosion reached the peak in 1988-1990, when the urea plant was uncorrespondingly operated.

Scopul primordial al controlului coroziunii în procesele industriei chimice este acela de a asigura fabricarea continuă a produselor, fără opriri accidentale datorate avarierii utilajelor şi echipamentelor în urma acţiunii corozive a fluidelor implicate în realizarea procesului tehnologic. Producţia şi profiturile depind de selecţia economică a materialelor de construcţie a utilajelor, de măsurătorile de control al coroziunii, posibil de aplicat, precum şi de disponibilitatea echipamentelor de producţie.

Pentru aplicarea unor metode corecte de măsurare a vitezei de coroziune este necesară cunoaşterea mecanismului reacţiilor de coroziune şi al factorilor care îl influenţează.

O clasificare a metodelor convenţionale de măsurare a vitezei de coroziune după modurile de manifestare şi transformările provocate de aceasta, ar putea duce la împărţirea în: metode gravimetrice, metode volumetrice, metode fizice, metode electrochimice şi metode chimice. Aceste metode de determinare a vitezei de coroziune sunt utilizate preponderent în măsurătorile de laborator.

Deoarece într-o instalaţie intensitatea coroziunii este influenţată de mai mulţi factori (compoziţia chimică a mediului, temperatură, presiune, condiţii hidrodinamice etc.), este posibil ca viteza de coroziune să se modifice şi în urma unor schimbări în tehnologia de fabricaţie sau în urma operării instalaţiilor la capacităţi diferite (mai mici sau mai mari) decât cele de proiect, conducând astfel la o distrugere mai rapidă a utilajelor şi la întreruperea proceselor de producţie. De aceea este necesară măsurarea periodică a vitezei de coroziune, stabilindu-se cauzele intensificării acesteia, pentru aplicarea din timp a măsurilor corespunzătoare. Determinarea vitezei de coroziune mai permite aprecierea corectă a influenţei tuturor măsurilor tehnologice asupra distrugerilor provocate de coroziune sau asupra procedeelor de combatere a coroziunii.

Metodele de măsurare a vitezei de coroziune utilizate în instalaţiile industriale sunt mai rapide comparativ cu cele utilizate în determinările de laborator. Printre aceste metode sunt incluse şi metodele nedistructive, denumite şi metode neconvenţionale. Avantajul acestora constă şi în faptul că se pot executa măsurători de coroziune la utilajele care lucrează în mediu coroziv, fără a fi necesară prelevarea de probe din materialul metalic.

Prof. dr. ŞTEFAN IVĂŞCAN, ing. LUCIAN GAVRILĂ, Universitatea "Ghe. Asachi" Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială. Ing. GEORGETA MATZA, ing. DANIELA GAVRILĂ. Societatea Comercială Sofert S.A. Bacău

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELULUI AISI 316L U.G.

Compoziție chimică, %							
Carbon*	Siliciu	Mangan	Fosfor*	Sulf*	Crom	Nichel	Molibden
0,020	0,4	1,7	0,015	0,010	17,5	14,0	2,6

* - valori maxime

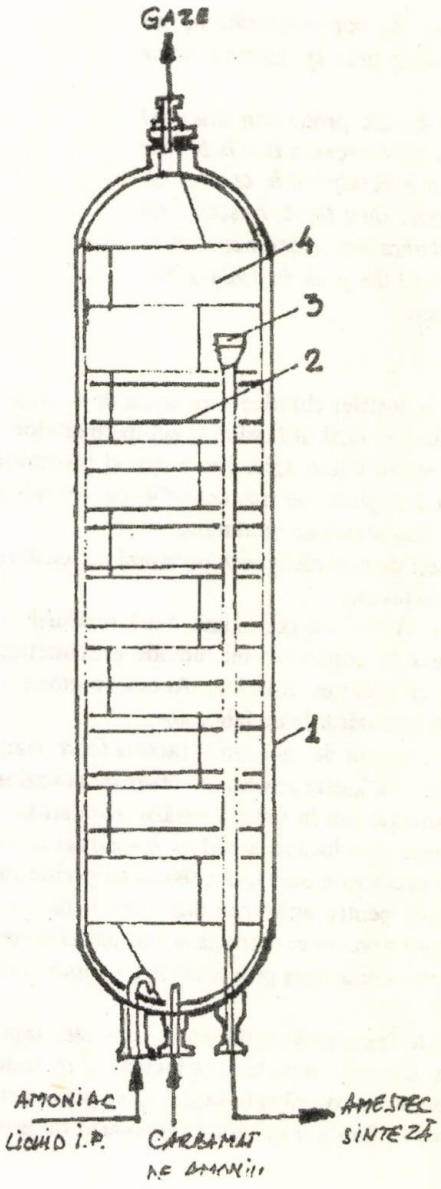


Fig. 1. Reactor de sinteză a ureei:1 - corp; 2 - talere; 3 - preaplin; 4 - virole placaj anticoroziv

Prin aceste metode se pot detecta discontinuități care apar în interiorul sau exteriorul materialului metalic în urma proceselor de coroziune. În aplicarea metodelor nedistructive există limitări [1] privind posibilitățile de folosire a acestora, în principal datorită formei și diemensiunilor piesei, naturii și orientării defectelor, accesibilității suprafețelor elementului ce urmează a fi controlat, precum și naturii materialului utilizat la confecționarea piesei.

Pentru obținerea unei eficiențe maxime la punerea în evidență a defectelor, este recomandată folosirea combinată a metodelor nedistructive [1]. Dintre metodele nedistructive pot fi menționate: examinarea vizuală, metodele cu lichide penetrante, metodele cu pulberi magnetice, metodele cu radiații penetrante și metodele cu ultrasunete.

Partea experimentală

Pentru determinarea vitezei de coroziune s-au utilizat metode nedistructive cu ultrasunete. Determinările s-au efectuat pe materialul de protecție anticorozivă a reactorului de sinteză a ureei din instalatia de uree (procedeul Stripping - Stamicarbon) a S.C. SOFERT S.A. Bacău. Ca material de protecție anticorozivă pentru acest reactor este utilizat oțelul austenitic AISI 316L U.G. (W1.4435.2) produs de firma suedeză SANDVIK AB, oțel a cărui compoziție chimică este prezentată în tabelul 1 [2].

Reactorul de sinteză (fig. 1) are un volum de 165 m^3, înălțimea de 25 m și diametrul interior de 2,87 m. Este proiectat să lucreze la temperaturi de până la 456 K și presiuni de până la 15,9 MPa. Constructiv, el este prevăzut în interior cu 10 talere (talerul 1 fiind la partea inferioară), amplasate la distanța de 1,76 m între ele. Materialul de construcție al talerelor este oțelul austenitic AISI 316L U.G. Talerele, cu grosime inițială de 6 mm, sunt compuse din 4 segmente (fig. 2). Corpul reactorului este protejat anticoroziv cu tablă virolată din oțel austenitic AISI 316L U.G. cu grosimea inițială de 12 mm. Pe toată înălțimea reactorului sunt în total 10 virole (virola 1 fiind la partea inferioară), înălțimea fiecărei virole fiind de 2,5 m. Bosajul inferior și cel superior sunt, de asemenea, placate cu tablă din oțel austenitic AISI 316L U.G., cu grosimea inițială de 12 mm.

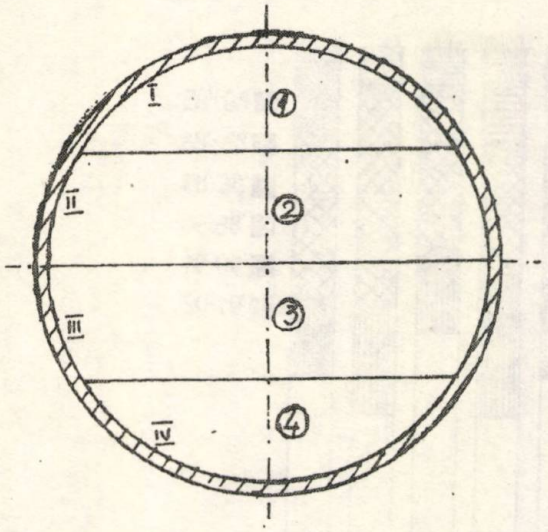


Fig. 2. Taler din reactorul de sinteză

Instalaţia a fost pusă în funcţiune în anul 1980. Primele măsurători ale grosimii materialului de protecţie anticorozivă au fost efectuate în anul 1985 şi apoi anual.

Măsurătorile grosimii s-au efectuat la talere, virole şi bosajul inferior, cu ajutorul ansamblului aparat ultrasonic cu afişaj digital - traductor ultrasonic dublu cristal (emisie-recepţie) cu frecvenţa de 4 MHz.

Măsurătorile grosimii elementelor constructive s-au efectuat după cum urmează:

- pe virolele reactorului de sinteză, la mijlocul fiecărei virole, în patru puncte (punctele I - IV din fig. 2);
- pe talerele reactorului, la mijlocul fiecărui segment, pe diametrul reactorului (punctele 1 -4 din fig. 2);
- pe bosajul inferior al reactorului, pe fiecare petală, la o distanţă de 100 mm de cordonul de sudură.

Raportând diferenţa de grosime măsurată în doi ani consecutivi în perioada dintre măsurători (1 an), se obţine viteza de coroziune exprimată sub forma indicelui de penetrare "p" exprimat în mm/an. De asemenea, se poate calcula indicele mediu de penetrare "p", cu relaţia:

$$\bar{P} = \frac{d^o - d}{\tau} \text{ [mm/an]}$$

în care: d^o reprezintă grosimea iniţială a materialului metalic (mm); d - grosimea (mm) măsurată ultrasonic; τ - durata de funcţionare a materialului metalic în mediul coroziv (ani).

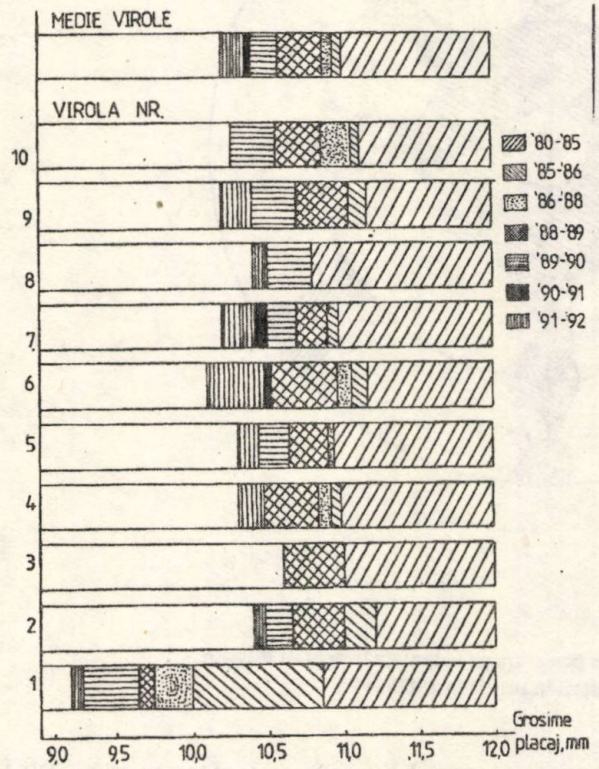


Fig. 3. Micşorarea grosimii virolelor reactorului în perioada 1980-1992

Rezultate şi discuţii

Valorile obţinute prin măsurătorile anuale de grosimi sunt redate în reprezentările grafice din figurile 3 şi 4 pentru virolele şi respectiv talerele reactorului. Variaţia în timp a indicelui anual de penetraţie pentru bosajul reactorului este redată în figura 5.

După cum se observă din figurile 3 şi 4, micşorarea grosimii nu decurge uniform nici în timp şi nici pe înălţimea reactorului. Măsurătorile efectuate la bosajul inferior al reactorului relevă şi ele acelaşi lucru: există zone în care atacul este mai avansat şi nu decurge uniform (fig. 5).

Indicele mediu de penetraţie pentru talere, virole şi bosajul inferior se prezintă astfel:

- talere reactor $\bar{p} = 0{,}0651$ mm/an;
- virole reactor $\bar{p} = 0{,}1477$ mm/an;
- bosaj inferior reactor $\bar{p} = 0{,}2015$ mm/an.

Comparativ cu limita de penetraţie maxim admisă de 0,6 mm/an prevăzută pentru oţelurile AISI 316L U.G. în medii de carbamat - uree de către firma STAMICARBON, toate cele trei valori determinate sunt inferioare acestei limite.

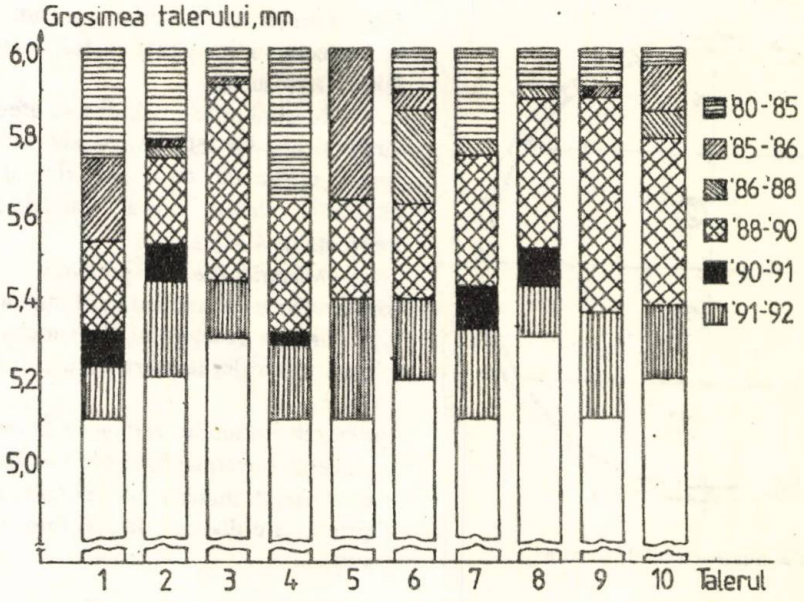


Fig. 4. Micșorarea grosimii talerelor reactorului în perioada 1980-1992

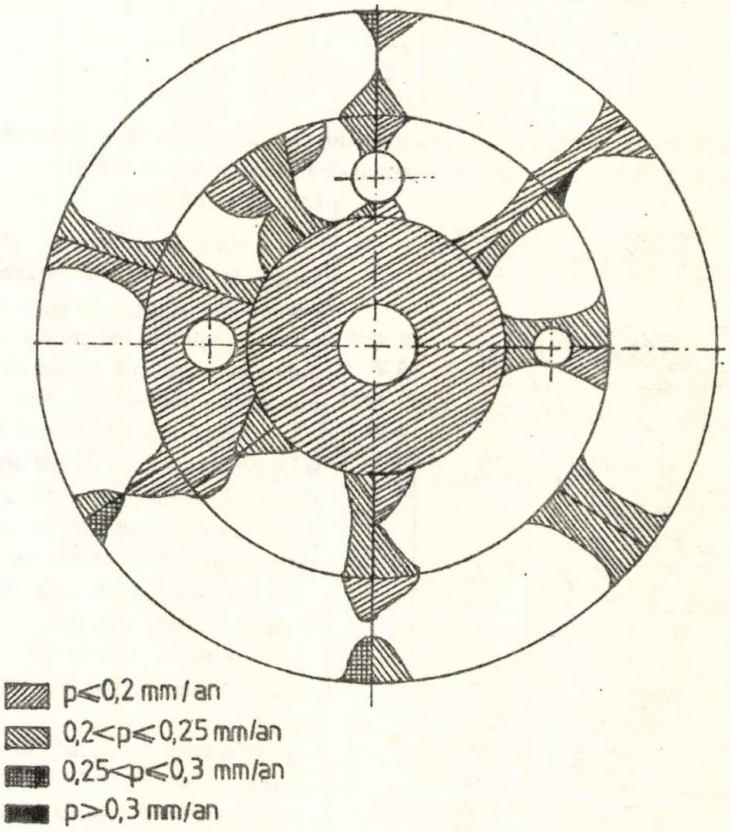


Fig. 5. Variația indicelui mediu de penetrare pe suprafața bosajului inferior al reactorului de sinteză în perioada 1980-1992

Variația indicelui mediu de penetrație pe înălțimea reactorului, pentru virole și talere, este redată în figura 6.

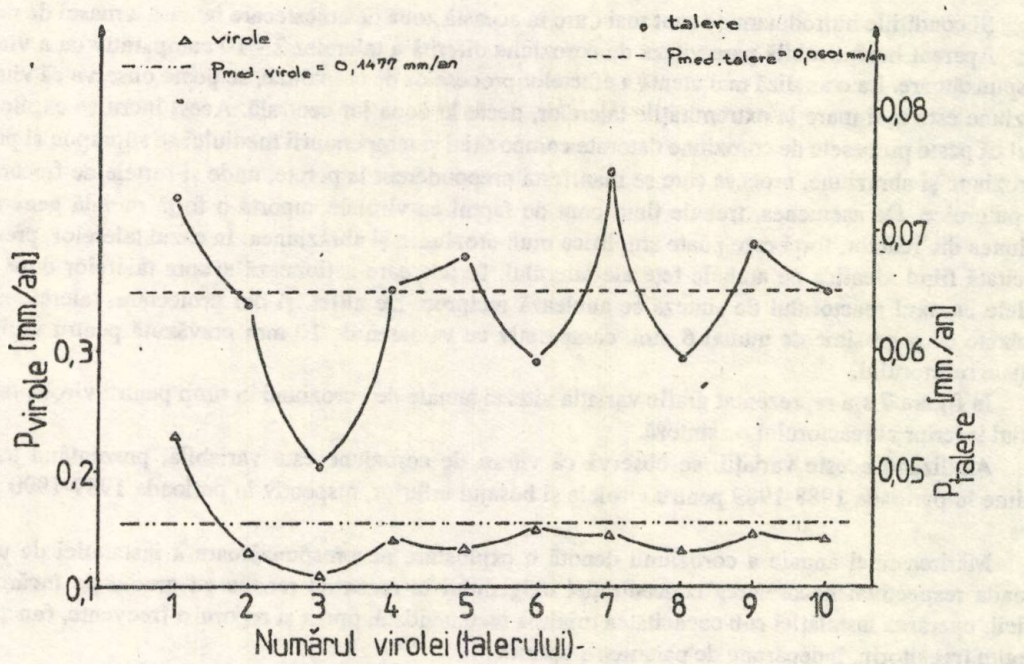


Fig. 6. Variația indicelui mediu de penetrare pe înălțimea reactorului de sinteză

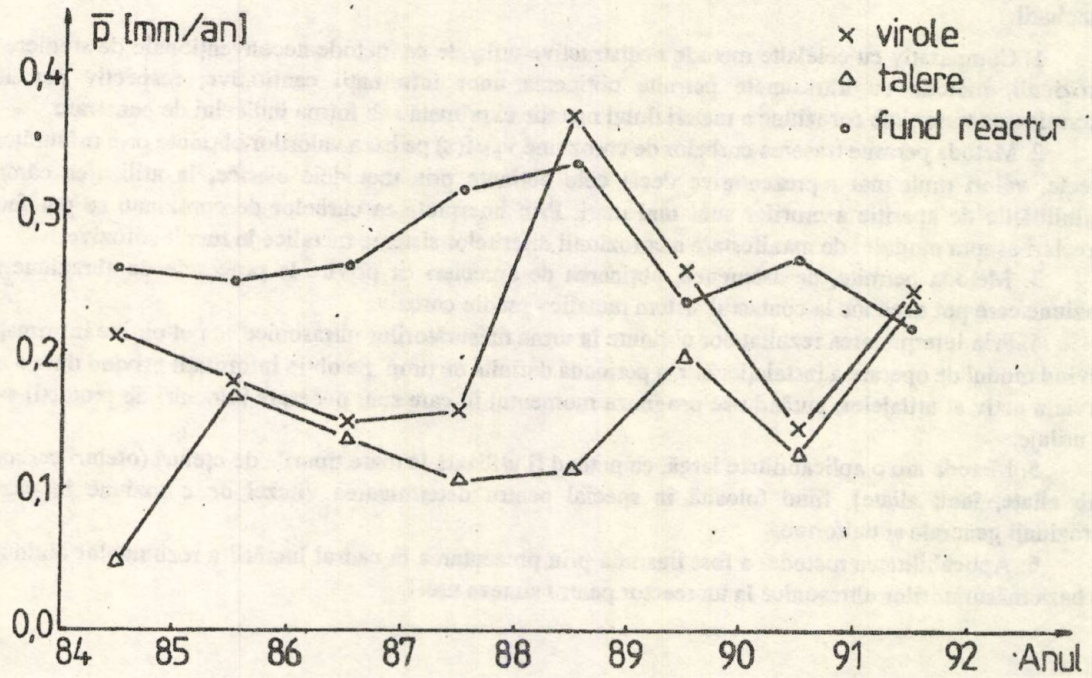


Fig. 7. Variația în timp a vitezei medii de coroziune în reactorul de sinteză a ureei

O coroziune mai avansată prezintă partea inferioară a reactorului (bosaj inferior, virola 1, talerul 1). Fenomenul se poate explica prin faptul că în această zonă solicitările termice sunt mai puternice, aici având loc reacția de formare a carbamatului de amoniu, reacție puternic exotermă:

$$2NH_{3(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons NH_2COONH_4$$

ΔH = -100,5 kJ/mol la 14 MPa și 440 K

Şi condiţiile hidrodinamice sunt mai dure în această zonă de amestecare intensă a masei de reacţie.

Aparent inexplicabilă pare viteza de coroziune diferită a talerelor 2 - 10 comparativ cu a virolelor corespunzătoare. La o analiză mai atentă a efectelor proceselor de coroziune, se poate observa că viteza de coroziune este mai mare la extremităţile talerelor, decât în zona lor centrală. Acest lucru se explică prin faptul că peste procesele de coroziune datorate compoziţiei şi temperaturii mediului se suprapun şi procese de eroziune şi abraziune, procese care se manifestă preponderent la perete, unde şi forţele de frecare sunt mai puternice. De asemenea, trebuie ţinut cont de faptul că virolele suportă o forţă radială generată de presiunea din reactor, forţă care poate amplifica mult eroziunea şi abraziunea. În cazul talerelor, presiunea exercitată fiind identică pe ambele feţe ale talerului, forţele care acţionează asupra talerelor după plane paralele cu axul reactorului de sinteză se anulează reciproc. De altfel, şi din proiectare, talerele au fost prevăzute cu o grosime de numai 6 mm, comparativ cu valoarea de 10 mm prevăzută pentru virolele şi bosajele reactorului.

În figura 7 s-a reprezentat grafic variaţia vitezei anuale de coroziune în timp pentru virole, talere şi bosajul inferior al reactorului de sinteză.

Analizând aceste variaţii, se observă că viteza de coroziune este variabilă, prezentând tendinţe maxime în perioada 1988-1989 pentru virolele şi bosajul inferior, respectiv în perioada 1989-1990 pentru talere.

Mărirea ratei anuale a coroziunii denotă o exploatare necorespunzătoare a instalaţiei de uree în perioada respectivă: necorelarea concentraţiei oxigenului în masa de reacţie cu gradul de încărcare al fabricii, operarea instalaţiei sub capacitatea minimă recomandată, opriri şi reporniri frecvente, funcţionare în regim tranzitoriu, îndepărtate de parametrii optimi.

Exploatarea necorespunzătoare duce - şi din punctul de vedere al intensificării proceselor de coroziune - la micşorarea duratei de serviciu activ al instalaţiei.

Concluzii

1. Comparativ cu celelalte metode nedistructive utilizate ca metode neconvenţionale de studiere a coroziunii, metoda cu ultrasunete permite obţinerea unor informaţii cantitative, respectiv permite determinarea vitezei de coroziune a materialului metalic exprimată sub forma indicelui de penetrare.

2. Metoda permite trasarea curbelor de coroziune $v_c = f(\tau)$ pe baza valorilor obţinute prin măsurători directe, valori mult mai reprezentative decât cele obţinute prin metodele clasice, la utilizarea cărora posibilităţile de apariţie a erorilor sunt mai mari. Prin interpretarea curbelor de coroziune se pot face aprecieri asupra modului de manifestare a coroziunii diferitelor sisteme metalice în medii corozive.

3. Metoda permite, de asemenea, obţinerea de aprecieri cu privire la procesele de abraziune şi eroziune care pot avea loc la contactul sistem metalic - mediu coroziv.

4. Prin interpretarea rezultatelor obţinute în urma măsurătorilor ultrasonice se pot obţine informaţii privind modul de operare a instalaţiei într-o perioadă definită de timp. Se obţin informaţii privind durata de serviciu activ al utilajelor, putându-se prognoza momentul în care sunt necesare înlocuiri de protecţii sau de utilaje.

5. Metoda are o aplicabilitate largă, ea putând fi utilizată la toate tipurile de oţeluri (oţeluri carbon, slab aliate, înalt aliate), fiind folosită în special pentru determinarea vitezei de coroziune în cazul coroziunii generale şi uniforme.

6. Aplicabilitatea metodei a fost ilustrată prin prezentarea în cadrul lucrării a rezultatelor obţinute pe baza măsurătorilor ultrasonice la un reactor pentru sinteza ureei.

Bibliografie

1. VOICU, S. şi colaboratorii, Încercarea materialelor, **3**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
2. *** - Sandvik 3R60 Urea Grade - Austenitic Stainless Steel, 51.843, Sandvik Ab, feb. 1987

Intrat în redacţie: 19 I 1993

ALEXANDRU CECAL
ILIANA PALAMARU
TINCA NAVROTESCU

Recuperarea ionilor de uranil din apele reziduale cu ajutorul colectorilor microbiologici

C.Z.: 628.54

This paper deals with a study of bioaccumulation of the uranyl ions from radioactive effluents using Scenedesmus quadricauda alga. From the experimental data one can observe a greater retaining of uranyl ions after 4 days of contact time.

Utilizarea colectorilor microbiologici pentru recuperarea ionilor radioactivi din ape reziduale provenite din tehnologiile de obţinere a uraniului pur cât şi din reprocesarea combustibililor nucleari epuizaţi, preocupă în ultimii ani o serie de autori. În acest sens, se semnalează cercetări legate de reţinerea pe cale microbiologică a ionilor de uranil, a ^{60}Co, ^{134}Cs, ^{65}Zn în diferite condiţii experimentale [1-3].

Colectorii microbiologici sunt utilizaţi cu succes în purificarea apelor uzate industriale, dar şi în concentrarea unor elemente utile de minereuri, reţinând în structura lor specii de complexitate diferită. În acest context, se remarcă utilizarea unor microorganisme în extracţia uraniului din apa de mare, dar şi pentru reţinerea unor cationi radioactivi din efluenţi rezultaţi din tehnologiile nucleare [4, 5].

Capacitatea biologică de concentrare a elementelor chimice, inclusiv a radionuclizilor prezenţi în mediu, de către plante şi animale acvatice, a fost deosebit de studiată în ultimii ani [6,7]. Concentrarea se produce fie direct din apa reziduală, fie prin transfer de radionuclizi din organismele care servesc drept hrană în lanţul trofic. Reconcentrarea radionuclizilor de către organismele acvatice, care constituie resurse alimentare, reprezintă aspectul radioecologic cel mai important pentru om [8-11].

Concluziile unor cercetători consemnează că concentraţia în radionuclizi a apei reziduale poate fi redusă cu peste 50% în raport cu specia de algă utilizată şi de izotopul folosit.

Partea experimentală

S-a utilizat o cultură pură de algă din clasa chlorophyceae "Scenedesmus quadricana", cultivată în condiţii de laborator, în mediu nutritiv cu *p*H- neutru, ce conţine ioni de K, Ca, Mg, Fe, P, la temperatură de 18-25°C necesară înmulţirii algei şi în condiţii de iluminare permanentă.

Alga formată s-a separat apoi de mediul nutritiv prin filtrare. Din masa algală obţinută s-au cântărit probe de câte un gram, care s-au introdus în flacoane de sticlă conţinând câte 50 ml apă reziduală de analizat.

Flacoanele cu probe s-au agitat uşor pentru omogenizare şi s-au menţinut la temperatura optimă şi iluminare corespunzătoare, timp de 1-2-3-4-5-6 şi 10 zile. După fiecare interval de timp menţionat, probele din flacoane s-au filtrat prin hârtie de filtru bandă albastră, determinându-se conţinutul de uraniu din filtrat.

Probele de algă rezultate după filtrare, s-au uscat la 105°C, apoi s-au calcinat în creuzete de porţelan până la cenuşă albă. Aceasta s-a dizolvat în cantitate minimă de HNO_3 concentrat chimic pur, după care s-a adus la volum de lucru cu apă bidistilată.

Conţinutul de uraniu de filtrat şi algă s-a determinat prin metoda spectroforometrică cu arsenazo III, compusul colorat format fiind fotometrat la $\lambda = 665$ nm.

Apa reziduală cu care s-a realizat experimentul, a avut o concentraţie de uraniu, de 5,465 μg/l.

Prof.dr. ALEXANDRU CECAL, Universitatea Al.I. Cuza Iaşi, Facultatea de Chimie; ing. ILIANA PALAMARU, ing. TINCA NAVROTESCU, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică- Iaşi

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale obţinute, atât în filtrat, cât şi în algă, sunt prezentate în figura 1.

S-a observat o scădere progresivă a cantităţii de uraniu din filtrat, până în ziua a 4-a, în paralel cu o creştere uşoară a cantităţii de uraniu din algă până în aceeaşi zi.

Între ziua a 4-a şi a 5-a se observă un palier, aproape identic atât în filtrat cât şi în algă, după care conţinutul de uraniu din filtrat creşte brusc (în ziua a 6-a), iar în algă scade uşor. În a 10-a zi concentraţia de uraniu din filtrat este identică cu cea din ziua a 4-a, iar în algă se găseşte concentraţia cea mai mare.

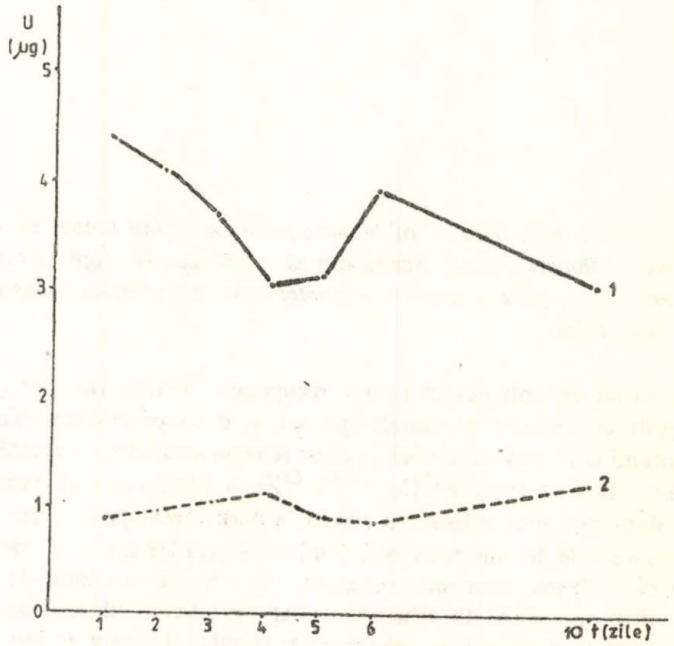


Fig.1. Variaţia concentraţiei de uraniu în filtrat (*1*)
şi în algă, (*2*) în funcţie de timpul de contact

Variaţia concentraţiei de uraniu din algă, sugerează următoarele concluzii:

- în primele 4 zile de contact cu apa reziduală alga acumulează progresiv ionii de uraniu;
- palierul dintre ziua a 4-a şi a 6-a presupune că, alga suprasaturată eliberează uraniu absorbit observându-se astfel o creştere a conţinutului de uraniu din filtrat;
- este posibil ca alga luată în lucru (1 gram) este insuficientă pentru cantitatea de uraniu existentă în proba de apă reziduală;
- maximul de absorbţie a algei folosite este între ziua a 4-a şi ziua a 6-a.

Studiile efectuate pe etape vor încerca să evidenţieze mecanismul prin care are loc procesul de bioacumulare al uraniului.

Bibliografie

1. FISEL, S., DULMAN,V., şi CECAL, Al., J. Radioanal.Chem., **27**, 1975, p.83
2. FISEL, S., DULMAN,V., şi CECAL, Al., J. Radioanal.Chem., **34**, 1976, p.285
3. BOLOGA, A.S., Mediu înconjurător, II, nr.1-2, 1991, p.19
4. SONOC, S., Mediul înconjurător, I, nr.2, 1990, p.59
5. SONOC, S., GEORGESCU,M şi MIHĂILĂ,B., Mediul înconjurător, III, nr.3, 1992, p.41
6. GHEDERIM, V. Mediul înconjurător, III, nr.3, 1992, p.37
7. CHIOSILA, Natura, **30**, nr.1, 1979, p.28
8. MĂLĂCEA,I., Biologia apelor impurificate, bazele biologice ale protecţiei apelor, Ed. Academiei, 1969
9. CECAL, Al., GULEA,A., RUDIC,V. şi PALAMARU,I., Analele Univ. Al I. Cuza - Iaşi, II, I, 1993, p.7
10. CECAL, Al., GULEA,V., RUDIC,I., PALAMARU,I., Analele Univ. Al. I. Cuza - Iaşi, II, I, 1993, p.11
11. CECAL, Al., GULEA,V., RUDIC,I., PALAMARU,I.,HUMELNICU,D., GOANŢĂ,M., şi SALARIU, V.V., Analele Univ. Al. I. Cuza - Iaşi, 1994

Intrat în redacţie : 4 IV 1995

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi eterici III

Formarea compuşilor eterici în biosisteme (cel puţin în cele vegetale) deţine o importanţă deosebită a cărei recunoaştere devine inevitabilă după trecerea în revistă a structurilor eterice respective. Una dintre cele mai importante linii metabolice, care conduce la formarea acestor structuri (în mod particular a celor ciclice), este aceea legată de metabolismul izoprenic al compuşilor fenolici mono-şi mult mai rar, polinucleari. Nu este nimic surprinzător în faptul că este vorba despre o interferenţă a metabolismului acetogeninic cu cel izoprenic, deoarece respectivii fenoli, naftoli, antroli, fenantroli, flavoni etc. în cele mai multe situaţii sunt rezultatul condensării poliacetilice urmată de o izoprenilare. În acest punct apare o primă problemă, în sensul că în natură apar la fel de bine compuşi în care structura este fie izopentenică, fie izopentadienică (adică stricto sensu izoprenică). În momentul de faţă este cunoscută şi admisă ca posibilă reacţia de alchilare cu un radical (am zice cation) izopentenic (evident în cele două forme izomere ale sale). Asupra posibilităţii alchilării printr-un agent cu structură izopentadienică, până în momentul de faţă literatura este deosebit de discretă, posibilitatea nefiind luată în consideraţie. Cauza acestei situaţii nu o vom analiza noi acum ci numai o vom constata şi o vom opune unei realităţi interesante: existenţa unor structuri fenolice izoprenice sau kripto-izoprenice. Prin acest din urmă termen înţelegem compuşi capabili să ajungă la structura dienică de tip izoprenic, prin procese de eliminare cum ar fi aceea a H_2O dintr-un alcool sau a unei molecule de acid dintr-un ester al unui asemenea alcool. Existenţa unor asemenea compuşi kripto-izoprenici nu numai că este foarte amplă dar formarea lor, aşa cum am arătat, poate fi chiar consecinţa unor anumite şiruri de reacţii. Totuşi, revenind la esenţa acestei contradicţii: prezenţa compuşilor izoprenici şi kripto-izoprenici versus absenţa în literatură a unui mecanism direct al formării lor (adică o izoprenilare propriu-zisă), credem că explicaţia acestui fapt ar consta în inexistenţa unui asemenea mecanism. Existenţa acestor compuşi (izoprenici şi kripto-izoprenici), care ar apărea oarecum contradictorie acestui fapt, s-ar explica în concepţia noastră prin sinteza derivaţilor izoprenici din cei izopentenici printr-un proces secundar. Una dintre căi, de fapt cea mai probabilă în concepţia noastră (având în vedere şi utilitatea sa metabolică probată şi în alte cazuri cum ar fi cel al garcininei [1], ar fi următoarea secvenţă: epoxidarea legăturii duble, scindarea hidrolitică a structurii epoxidice (cu formarea consecutivă a unui diol izopentanic) urmată de o deshidratare ce poate fi sau nu dublă. Dacă deshidratarea este dublă se formează chiar o structură izoprenică. Dacă deshidratarea este simplă se va forma un alcool alchenic sau altfel spus (adică de fapt în termenii propuşi de noi aici) un derivat kripto-izoprenic. În fine, dar nu în ultimul rând, asupra acestei deshidratări incomplete, care uneori are finalităţi metabolice temeinice, trebuie făcută precizarea că ea rămâne incompletă întotdeauna tocmai în zona cea mai îndepărtată de nucleul aromatic (evident zona radicalului izopentanic) şi care este în majoritatea zdrobitoare a cazurilor şi zona ramificată a structurii alchilice. Interesul pentru originea acestor structuri total sau parţial izoprenice derivă (cel puţin din punctul de vedere al acestei expuneri) tocmai din posibilităţile de reacţie ale acestor structuri în raport cu vecinătatea oxidrilic-fenolică în care se formează. Având în vedere tocmai acest criteriu al reactivităţii (intramoleculare) a compuşilor alchilici de tip izoprenic este utilă examinarea următoarelor categorii de compuşi: a) dienici; b) alchenici; c) diolici şi d) epoxidici. O sinteză a căilor de reacţie prin care aceşti compuşi converg spre structuri eterice de tip ciclic (şi care în final se încadrează în terminologia folosită de noi în categoriile de izoprenilări furanice şi piranice), se poate urmări în cadrul schemelor din figura 1, în care punctele de plecare sunt derivaţii izoprenici propriu-zişi - compuşii de tip (I) - , derivaţii diolici - compuşii de tip (II) şi derivaţii epoxidici - compuşii de tip III.

Prezentarea a început tocmai cu aceşti compuşi deoarece nu îi socotim a constitui calea cea mai probabilă (de fapt cu cea mai mare frecvenţă) pentru formarea ciclurilor eterice izopreno-furanice şi izopreno-piranice. Aşa cum se poate observa cu uşurinţă, formarea din compuşi aromatici *o*-hidroxi-izoprenici a compuşilor eterici cu structură ciclică se poate produce numai prin reacţii (intramoleculare) de adiţie a grupei -OH fenolice la una din legăturile duble ale sistemului dienic, adică prin reacţii de tip 1,2. În cazul unei reacţii de tipul 1,2 (n), adică o adiţie la legătura dublă a părţii neramificate a catenei izoprenice, se formează o structură eterică furanică în care legătura dublă a fost sacrificată pentru edificarea heterociclului.

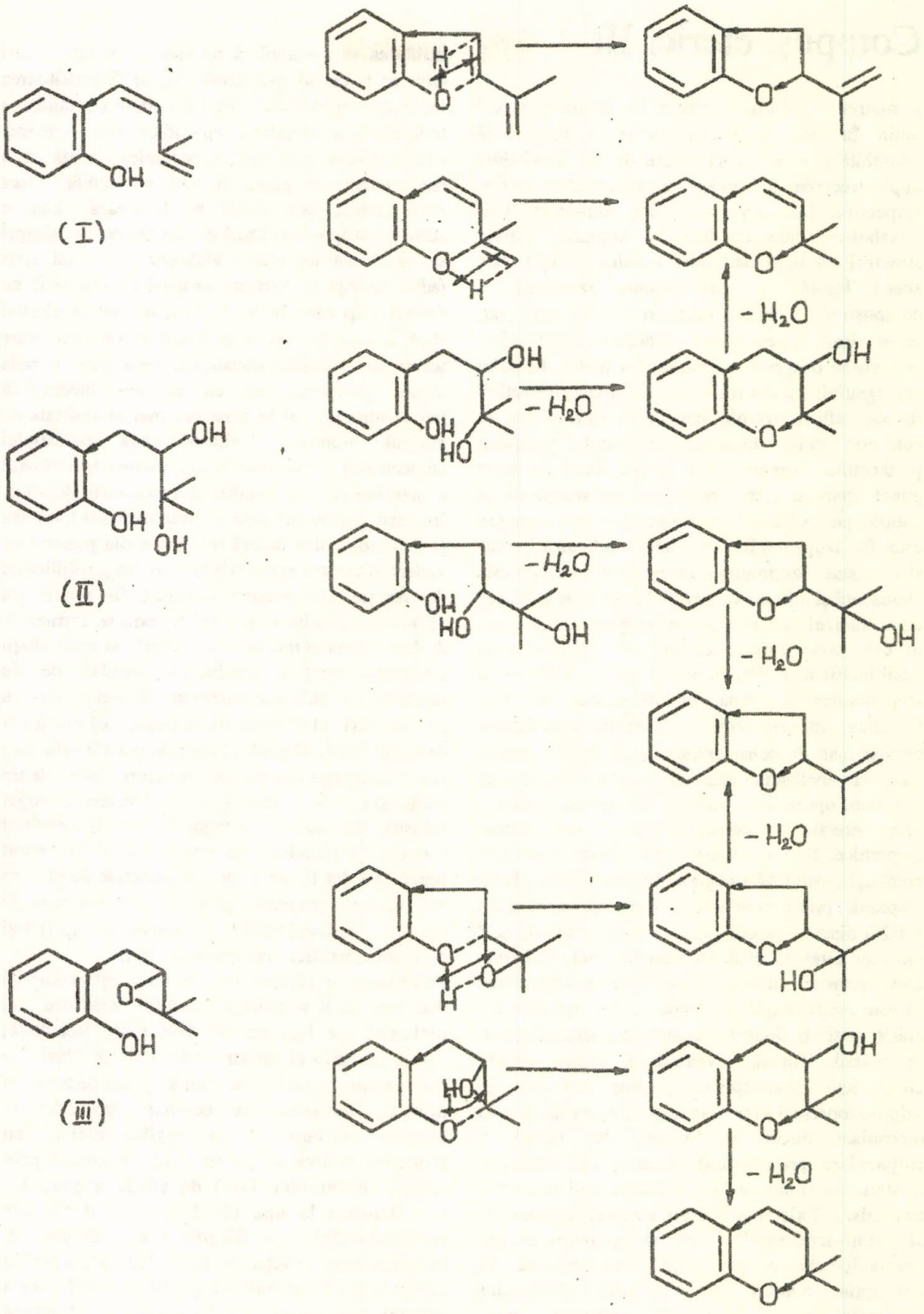


Fig. 1

Cea de a două legătură dublă rămâne în structura exociclică, putând urma o altă cale. În cazul reacției de tipul 1,2 (i), adică o adiție la legătura dublă a părții ramificate a structurii izoprenice, se formează o structură izoprenică piranică. În această situație legătura dublă rămasă este endociclică iar din punctul de ramificare (totodată și punct de închidere a ciclului) nu mai este posibilă stabilirea unei legături duble (așa cum era posibil în cazul structurii furanice). Un fapt deosebit de interesant este acela că prin acest tip de alchilare (izoprenilare), radicalul dienic, cel puțin în privința proceselor de adiție ciclizantă discutate aici, își pierde capacitatea de a funcționa unitar, ca o structură de sine stătătoare. Acest fapt își găsește categorica expresie în incapacitatea acestui sistem dienic de a reacționa (la procesele de adiție) altfel decât prin procese 1,2 (indiferent de tipul n sau i). Cu alte cuvinte sistemul dienic își pierde capacitatea de a manifesta reacția 1,4 care îi este atât de caracteristică în stare liberă. Ceva mai mult, are loc un anumit fel de inversiune, căci prin formarea celor două tipuri de structuri ciclice se produce reacția ireversibilă (sau în orice caz foarte vizibilă) a pozițiilor 2 și 3. Deci în stare liberă sistemul poate reacționa la extremități (la exterior), în timp ce în stare arilată el reacționează numai în interior. Putem afirma, fără să greșim, că, în mod global, formarea acestor structuri ciclice poate fi privită ca un proces dublu de alchilare, adică o alchilare a nucleului aromatic dar și a oxidrilului fenolic. Pentru a sublinia acest fapt respectivele valențe au fost reprezentate nu sub forma unor liniuțe simple (așa cum se face de regulă), ci sub forma unor săgeți care pornesc de la agentul alchilant și se înfing în substratul alchilat. Datorită acestei reprezentări se poate observa că, în mod teoretic, alchilarea ciclizantă care duce la structura furanică (izoprenilarea furanică) este în mod formal un proces 1,2 în timp ce alchilarea ciclizantă care duce la structura piranică (izoprenilare piranică), este în mod formal un proces 1,4. Consecințele structurale sunt deja cunoscute : izoprenilarea admite aromatizarea ulterioară (dehidrogenantă), în timp ce izoprenilarea furanică exclude realizarea unei structuri aromatice ulterioare, cum ar fi de pildă formarea unei sări de oxoniu ca în situația discutată anterior a antocianilor [2]. Trecerea la procesul corespunzător derivat de la structurile izopentanice diolice (de fapt kripto-izoprenice) menține aceleași coordonate de reactivitate cu deosebire că în această situație ciclizarea nu este urmarea unei adiții ci a unei eliminări (deshidratare). În consecință spre deosebire de cazul anterior apar intermediari alcoolici prin a căror deshidratare ulterioară se ajunge la aceiași compuși finali. În această situație se impune precizarea că dacă în cazul piranic formarea legăturii duble prin deshidratare nu ridică probleme de opțiune (procesul nu poate decurge decât într-un singur fel), în cazul furanic apare posibilitatea (cel puțin teoretică) de a exista două cursuri de reacție.Un prim curs de reacție ar fi acela din figură care duce la formarea unei legături duble pe extremitatea sistemului ramificat - o reacție centrifugă față de heterociclu. O a doua posibilitate ar fi aceea ca eliminarea să se facă antrenând participarea unui atom de hidrogen de la atomul de carbon care închide ciclul. În această situație ar putea apare o legătură dublă care ar avea la un cap cele două grupări $-CH_3$, iar la celălalt cele două elemente ale ciclului, adică un atom de carbon și un atom de oxigen. Această ultimă situație ar constitui de fapt legarea eterică a formei enolice a unei structuri cetonice. O situație particulară, și desigur cu urmări foarte interesante în planul reactivității chimice. Tocmai din acest motiv atragem atenția asupra faptului că o asemenea posibilitate de reacție a fost respinsă de către biosisteme, în prezent nefiind cunoscuți derivați naturali cu o asemenea structură. Faptul ar mai putea fi interpretat și prin prisma refuzului biosistemelor de a admite posibilitatea trecerii acestui sistem dienic într-unul alchinic (căci așa cum deshidratarea dublă a diolilor ar duce la diene, deshidratarea cetonei ar duce la alchine). Faptul este cu atât mai interesant cu cât biosinteza alchinică este uneori extrem de intens practicată [3]. Poate că singura încheiere, care ne rămâne pentru moment, ar fi aceea că legătura triplă este mai curând asociabilă sistemelor alchilice lineare în timp ce legătura dublă (chiar și în configurație dienică), este mult mai caracteristică chimiei sistemelor alchilice ramificate (în biosisteme, evident). În fine formarea derivaților eterici ciclici, având ca punct de formare structurile kripto-izoprenice epoxidice, se produce ca și în cazul (I) printr-un proces de adiție tot a grupării oxidrilice fenolice (de data aceasta la structura epoxidică) și ajungându-se la aceiași intermediari alcoolici ca și în cazul (II) și în final la aceiași compuși alchenici ca în ambele situații, adică (I) și (II). Ar fi de remarcat în această situație că în prezent problema, care ar urma să fie stabilită, ține de a identifica mecanismul prin care se face alegerea între structura furanică și cea piranică. Spunem aceasta deoarece în ambele situații adiția se produce prin legarea atomului de hidrogen al grupării -OH fenolice la atomul de oxigen al structurii epoxidice, acesta (atomul de oxigen) devenind viitorul atom de oxigen al grupei -OH alcoolice a derivatului ciclic.

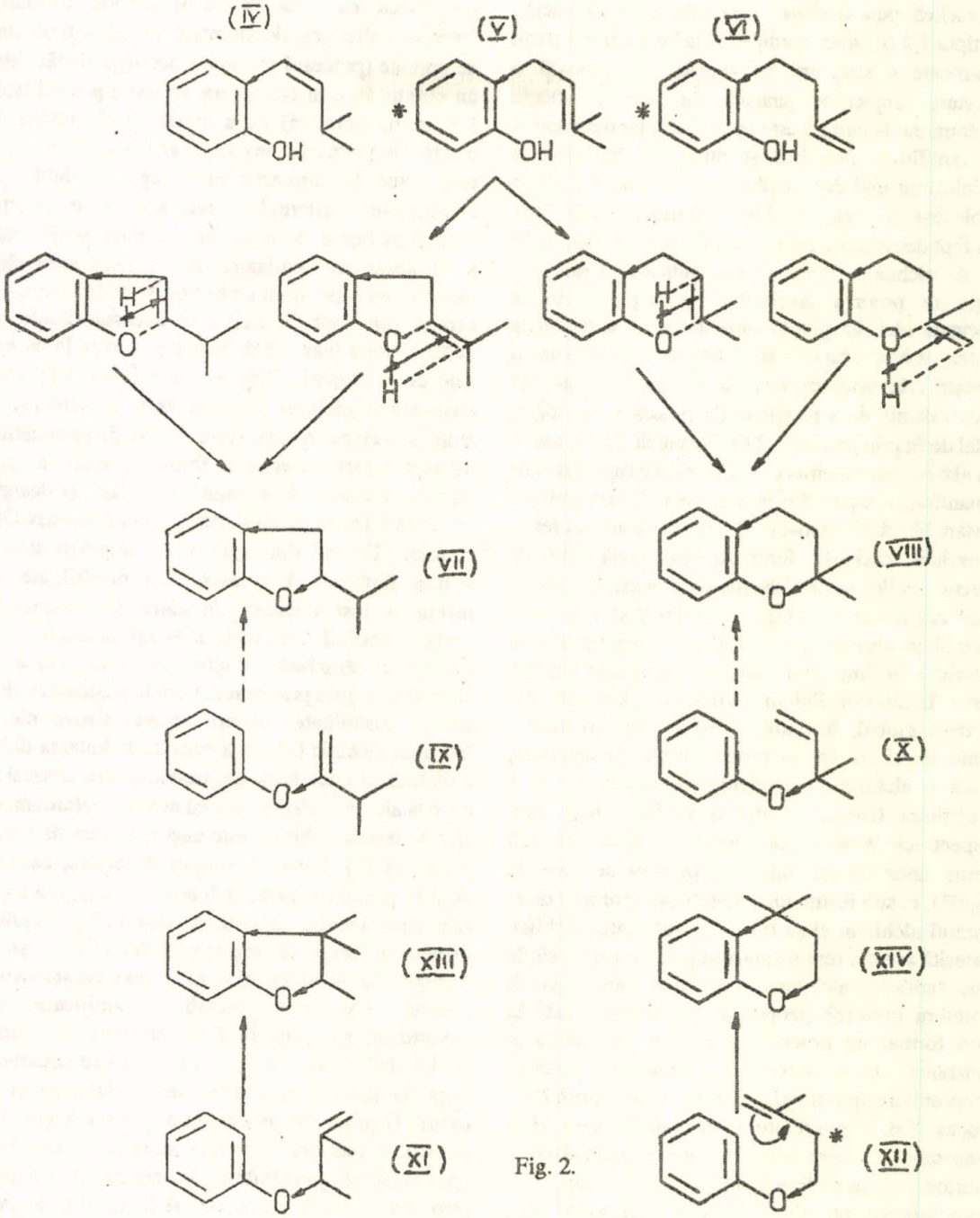
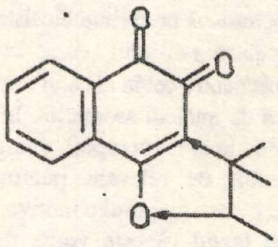


Fig. 2.

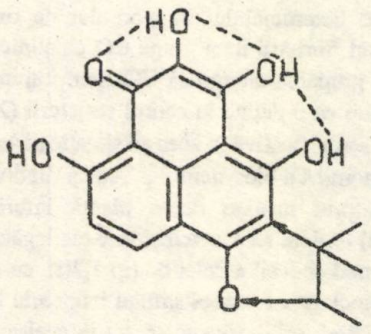
Această legare se face fără îndoială printr-o L_H (legătură de hidrogen) și în măsura în care gruparea -OH fenolică cedează atomul de hidrogen sub formă de proton și legarea este normal să meargă spre o structură de sare de oxoniu. Problema rămasă este ce anume va determina legarea ionului de fenoxid la una sau la alta din cele două extremități ale ciclului epoxidic (sau altfel spus, de o parte sau de alta a atomului de oxigen epoxidic)? Ne exprimăm astfel deoarece, așa cum o dovedește existența compușilor (atât furanice cât și piranici), adiția se dovedește posibilă în ambele poziții. Putem spune că distingem și aici o adiție de tip *n*, urmată de formarea unei structuri furanice și o adiție de tip i urmată de formarea unei structuri piranice. În fine înainte de a trece la formarea structurilor izopentancicloeterice, pornind de la structuri orto fenol izopentanice, este necesar să fie subliniat faptul că înainte de a se admite sau de a se respinge formarea structurilor cicloeterice furanice sau piranice pornind de la cele trei tipuri de compuși este o realitate existența celor două tipuri de produși de reacție care se presupun a se forma prin schemele prezentate.

Depăşind însă aceste chestiuni, se va trece la prezentarea posibilităţilor de formare a structurilor ciclice furanice şi piranice având ca punct de plecare structurile orto fenol izopentenice. Formarea acestora din structuri fenolice ar fi posibilă printr-un proces de alchilare specific, adică a izopentenilor (probabil prin acţiunea unuia din cei doi izopentinil pirofosfaţi izomeri asupra compusului fenolic printr-un proces tipic de substituţie aromatică în poziţia *orto* sau *para*). Rezultatul unui asemenea proces de alchilare (care ar comporta o eliminare de pirofosfat) ar fi apariţia a doi izomeri de catenă şi, fără discuţie, că nici apariţia ulterioară a unui al treilea nu ar trebui exclusă (cel puţin din raţiuni strict teoretice). Acest lucru este vizibil în figura 2 în care cei 2 izomeri de sinteză primară sunt marcaţi prin câte un asterisc. În condiţiile considerării celor trei compuşi vom face observaţia că în privinţa ultimilor doi formulele finale ar sugera formarea, printr-un proces teoretic de adiţie, a legăturii Ar-H (din poziţia *orto* faţă de gruparea OH fenolică) la sistemul izoprenic. Compusul (VI) ar fi rezultatul unui proces (teoretic) de adiţie de tip 1,2 (n) (E) adică un proces de adiţie 1,2 la legătura dublă a zonei lineare (n) cu plasarea arilului la exteriorul (E) sistemului dienic. În cazul compusului (V) adiţia ar fi de tipul 1,4 (n)(E), adică arilul s-ar plasa în aceeaşi poziţie exterioară (E) a sistemului dienic şi anume în zona lineară (n) a acestuia dar, de astă dată, printr-un proces (teoretic) 1,4 ceeea ce ar concorda şi cu poziţia centrală a legăturii duble. În privinţa compusului (IV) o asemenea schemă de raţionament (sau mai bine zis o asemenea analogie) nu mai poate funcţiona. Singura parte comună cu mecanismul izopentenilării prin substituţie aromatică prin intermediul izopentenil pirofosfatului cu cel al adiţiei, ar fi că, şi într-un caz şi într-altul, compusul (IV) s-ar forma prin izomerizarea unuia dintre cei doi anterior discutaţi. În acestă privinţă credem că, dacă ar exista (şi încă nu există dovezi decisive în acest sens), compusul (IV) ar proveni, cel mai probabil, din izomerizarea compusului (V) şi cu o probabilitate cu mult mai mică din izomerizarea compusului (VI). Importantă, însă, rămâne pentru moment formarea compuşilor ciclici eterici de tip furanic sau piranic pornindu-se de la cele trei tipuri de compuşi. Evident discuţia se menţine în limitele mecanismului adiţiei grupei -OH fenolice la legătura dublă a catenei izopentenilice. După cum se observă acest proces duce la rezultate exclusive pentru compuşii (IV) şi (VI) în sensul că din primul nu ar putea rezulta decât derivaţi furanici, în timp ce din ultimul numai derivaţi piranici. Deosebit de interesant este faptul că în cazul compusului (V) acela care s-ar forma prin procesul teoretic de adiţie 1,4 apare o semnificativă ambivalenţa funcţională tradusă prin capacitatea de a forma atât compuşi piranici cât şi furanici (întocmai ca la cele trei categorii de compuşi prezentate în figura 1). Mai facem aici observaţia că intermediarii pirofosforici care duc la formarea compuşilor (V) şi (VI) ar putea fi şi ei priviţi la rândul lor ca provenind tot printr-un proces de adiţie. Ar fi vorba de adiţia acidului pirofosforic la molecula izoprenică. Adiţia 1,2(n)(E) a acidului pirofosforic ar duce la izopentenil pirofosfatul generator al compusului (VI), în timp ce adiţia 1,4 (n)(E) a acidului pirofosforic la izopren ar duce la formarea acelui izopentenil pirofosfat, care ar genera compusul (V). Şi poate că nu ar fi greşit să considerăm aceşti izopentenil pirofosfaţi, care sunt forme izoprenice ca reactivitate amplificată, drept compuşi kripto-izoprenici. În aceste condiţii, izopentenilarea prin substituţie aromatică nu ar fi altceva decât mecanismul adiţiei izoprenului la structurile aromatice reactivate prin prezenţa grupărilor -OH fenolice. Ca şi în cazul proceselor prezentate în figura 1 se impune observaţia că rezultatul acestor procese de adiţie, i.e. formarea eterilor ciclici de tip furanic şi piranic, chiar dacă va ridica unora problema asupra punctului de plecare sau a drumului urmat, nu va putea să ridice probleme în privinţa existenţei efective a compuşilor de tip (VII) şi (VIII) care sunt în natură foarte abundenţi aşa cum şi compuşii (V) şi (VI) au o frecvenţă destul de ridicată. Ceva mai mult, în anumite situaţii perechile precursor-compus final se identifică în unul şi acelaşi taxon, ceea ce(credem noi) sugerează suficient de insistent mecanismul propus de noi (adiţia grupei fenolice -OH la legătura dublă a radicalului izopentenic). În fine, cel puţin în mod teroretic, pentru compuşii (VII) şi (VIII) ar mai fi posibilă şi o formare pe cale inversă adică prin alchilarea întâi a grupei -OH fenolice şi abia apoi a nucleului aromatic având ca puncte de plecare derivaţii eterici aril-alchil eterici nesaturaţi corespunzatori, adică structura (IX) pentru compuşii furanici (VII) şi respectiv structura (X) pentru compuşii piranici (VIII). Rămâne totuşi de făcut precizarea că până în prezent în natură au fost identificaţi compuşii de tip (X) dar încă nu cei de tip (IX). De altfel aceştia au o structură foarte particulară fiind în mod clar derivaţi vinilici (adică derivaţi ceto-enolici). Această structură urmează să aibă o reactivitate foarte mare (ceea ce ar putea fi în acord atât cu existenţa lor numai în calitate de intermediari reactivi cât şi cu inexistenţa lor). În fine, încă una din căile inverse (adică alchilare întâi a grupei -OH fenolice şi apoi a nucleului aromatic)

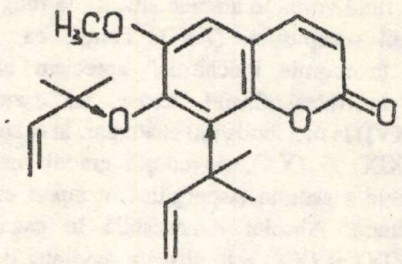
este reprezentată şi de perechile (XI) - ((XIII) şi (XII) - (XIV) în privinţa cărora facem observaţia că se află într-o relaţie de inversiune în sensul că pentru perechea (XI)-(XIII) derivaţii de tip (XI) nu sunt cunoscuţi încă, dar cei de tipul (XIII) sunt bine cunoscuţi iar în cazul perechii (XII)-(XIV) compuşii de tip (XII) sunt extrem de numeroşi, în timp ce derivaţii de tipul (XIV) sunt cu desăvârşire necunoscuţi. În privinţa diferenţei structurale existente între compuşii (XI) şi (XII) se poate afirma (dacă se va admite pentru formarea acestor compuşi schema, cel puţin teoretică, a unei adiţii a grupei fenolice -OH la legătura dublă dienică, a izoprenului) că ea provine din felul în care acelaşi tip de adiţie, adică 1,2(n) este orientată. Căci dacă vom considera formarea compuşilor (XI) şi (XII) din aceleaşi elemente (adică precursor fenolic şi izopren sau precursor izoprenic) atunci vom observa că în cazul compusului (XII) adiţia atomului de oxigen se face la exteriorul sistemului dienic, fiind un proces de tipul:1,2 (n)(E) în sistemul nostru de notaţie. În cazul compusului (XI), însă adiţia se face în sens invers (am putea spune chiar 2,1 faţă de cazul precedent) fiind în termenii propuşi de noi un proces de tipul: 1,2(n)(E). În continuare, însă este interesant de observat faptul că trecerea de la compusul (XII) la compusul (XIV) care s-ar face printr-un proces de tip 1,2 (i)(I) nu se produce în natură compuşii de tipul (XIV) rămânând până în prezent o pură presupunere teoretică după cum teoretică rămâne, din aceleaşi motive, şi ciclizarea printr-un mecanism 1,2(i)(E) prin care s-ar forma un ciclu eteric de şapte. O migrare a legăturii duble din compusul (XII) în sensul săgeţii curbe care ar elibera şi cea de a doua grupă metil, ar duce şi ea la două situaţii legate de noua poziţie a legăturii duble. O primă posibilitate ar fi tot formarea compusului (XIV). Absenţa acestui tip de compus, în pofida faptului că el ar putea să apară ca urmare a existenţei a două posibile căi de formare, are semnificaţia unui refuz net al biosistemului de a se angaja pe calea realizării unui asemenea tip de structură. Cea de a doua posibilitate de alchilare ciclizantă a nucleului, care decurge din noua poziţie a legăturii duble, ar fi reprezentată de legarea nucleului la atomul de carbon marcat prin asterisc. Acest proces ar avea ca urmare formarea unui ciclu furanic şi aruncarea în afara ciclului a structurii *i*-propilice. O asemenea structură, însă, nu a fost nici ea observată în natură şi deci ar putea fi considerată ca fiind una imposibilă. Totuşi ea nu va fi exclusă cu desăvârşire, ţinând cont de faptul că elementul semnificativ în această privinţă ar putea să rămână faptul că eliminarea radicalului *i*-propilic ar conduce la formarea unei structuri furanice cum ar fi cea de tipul (VII) din care s-ar elimina structura *i*-propilică. Asupra acestei posibile eliminări ne rezervăm totuşi posibilitatea unei tratări ceva mai detaliate având în vedere faptul că respectivul proces este unul deosebit de caracteristic pentru o anumită parte a chimiei acestor compuşi. În privinţa formării compusului (XIII) din compusul (XI), procesul ar fi tot o adiţie 1,2(i) însă de tipul I, adică un proces de legare a structurii aromatice spre interiorul sistemului dienic sau, în sistemul de notare propus de noi aici, procesul ar fi de tipul 1,2(i)(I). Să facem din nou precizarea că structurile de tipul (XIII) se găsesc în natură şi să încercăm să stabilim semnificaţia acestui fapt. Este necesară însă pentru aceasta prezentarea unei serii de compuşi naturali de acest tip. Acest lucru se face în cadrul figurii 3. Compuşii din figura 3 sunt în ordinea grafică a prezentării lor: (XV)-dunionă (din frunze de Streptocarpus dunnii); (XVI)-atrovenetină (din Penicillium atrovenetum); (XVII)-brailleanină (din Flindersia brailleyana); (XVIII)-macluraxantonă, (din cortexul radicular de Maclura pomifera); (XIX)-echinulina 1 (din Aspergillus glaucus) şi (XX)-echinulina 2 (din Aspergillus echinulatus, chevalierii, amstelodami şi repens). Aşa cum se poate observa cu uşurinţă din figura 3, compusul (XV) conţine o structură furanică rezultată dintr-o izoprenilare ciclizantă realizată prin două procese teoretice de adiţie 1,2, ambele de tip I (aşa cum s-a arătat mai sus). Ceea ce însă reiese cu multă claritate din structura compusului (XV) este faptul că această izoprenilare ciclizantă furanică traduce opţiunea biosistemului în favoarea structurii *orto* chinonice, structura furanică acţionând interdictiv asupra posibilităţii de formare a configuraţiei *para*-chinonice. Ceva mai mult, compusul (XV) se poate izomeriza cu multă uşurinţă, formând tot un derivat furanic (şi cu participarea aceluiaşi atom de oxigen) dar în care atomii de carbon 2 şi 3 ai sistemului dienic îşi inversează poziţiile. În această situaţie gruparea -OH fenolică s-ar adiţiona după mecanismul 1,2)(i)(I), iar procesul alchilării nucleului ar avea loc printr-o adiţie 1,2(n)(I). Situaţia este dintre cele mai interesante deoarece ea demonstrează posibilitatea legării atomului de carbon cel mai substituit atât la nucleu cât şi la atomul de oxigen al grupei -OH fenolice. Ba ceva mai mult procesul decurge de fiecare dată în asociere cu adiţia 1,2(n)(I). În ambele situaţii rezultatul este o structură furanică realizată după principiul substituţiei maxime posibile a laturii nearomatice a heterociclului şi, în consecinţă, într-o asemenea situaţie este exclusă posibilitatea de realizare ulterioară a unei structuri aromatice a inelului furanic (aceasta ar presupune eliminarea unui atom de H de la atomul de carbon metilat şi eliminarea unei grupe $-CH_3$ de la atomul de carbon dimetilat).



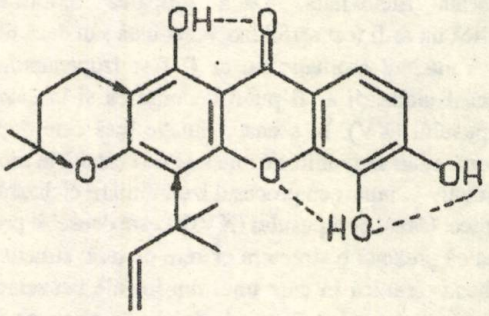
(XV)



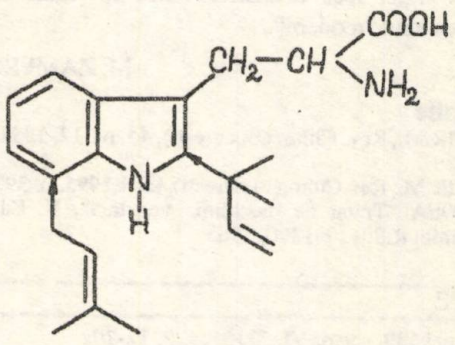
(XVI)



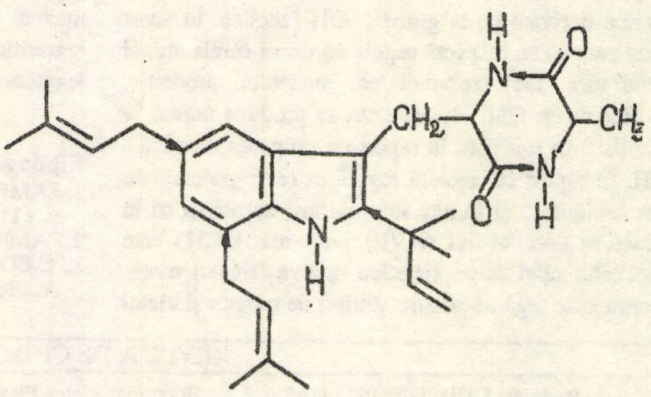
(XVII)



(XVIII)



(XIX)



(XX)

Fig. 3

În fine un caz similar este şi cel al compusului (XVI) în care prezenţa structurii furanice deţine probabil aceeaşi funcţiune interdictivă. În această situaţie angajamentul heterociclului al atomului de oxigen este concurent formării unei grupe CO chinonice, pe această cale gruparea chinonică CO fiind împinsă în poziţia pe care ea o deţine în cadrul structurii (XVI). Deosebit de semnificativă în această situaţie ni se pare poziţia taxonomică a biosistemului. Adică fiind vorba de un fung(prin urmare de o plantă inferioară, aclorofiliană) tindem să asociem formarea legăturilor de tip I, în mod special a celei de tip 1,2(i), cu etapa iniţială de asociere a metabolismului izoprenic la cel fenolic. De altfel, prin raritatea sa, tot în acelaşi sens pledează şi prezenţa acestei legături în cazul compuşilor (XVII) şi (XVIII). În cazul compusului (XVII) situaţia este deosebit de interesantă în sensul că structura izoprenică alchilează în acelaşi mod, adică 1,2(i)(I), atât gruparea -OH fenolică de "tip floroglucinic" cât şi nucleul aromatic. Ambele situaţii discutate în cazul compusului (XV) se găsesc prezente în structura compusului (XVII), care este o cumarină metoxilată. Dacă gruparea oxidrilică fenolică nu ar fi fost astfel izopentenilată sau dacă din contră nucleul aromatic nu ar fi fost izopentenilat, procesul ciclizării ar fi putut decurge ca şi în cazul compusului (XV). În această situaţie însă cele două izopentenilări se manifestă una faţă de cealaltă în mod interdictiv în raport cu procesul izoprenilării ciclizante furanice. Cazul compusului (XVIII) este deosebit prin aceea că prezintă o structură extrem de rară: structura g-dibenz-pironică în care unul din inelele benzenice prezintă o structură fluoroglucinică, în timp ce al doilea prezintă o structură derivată de la acidul izogalic. Compusul este o veritabilă fosilă biochimică având în structura sa două cicluri eterice piranice. Ca şi în cazul compusului (XVII) izoprenilarea nucleară se produce într-o poziţie flancată bilateral de structuri eterice derivate de la grupări -OH fenolice. În acest sens pare că se respectă regula conform căreia atunci când are loc izoprenilarea nucleului aromatic, indiferent de felul său, aceasta se produce numai în poziţia orto sau para în raport cu gruparea fenolică -OH. În raport cu această regulă (a cărei generalitate am subliniat-o şi în alte împrejurări) apreciem că în structura compusului (XVII) gruparea -OCH3 este rezultatul unei etape sintetice tardive (finale) motiv pentru care legătura dintre atomul de oxigen şi ciclul aromatic a fost reprezentată printr-o săgeată de la atomul de oxigen spre nucleu. Revenind la compusul (XVIII) în a cărui structură se constată existenţa unui ciclu piranic format prin izoprenilare ciclizantă piranică este foarte probabil ca această situaţie raportată la prezenţă celui de al doilea radical izoprenic să traducă preferinţa biosistemului (în etapa ciclizantă pentru radicalul plasat cu ramificaţia la exterior decât pentru cel în al cărui caz ramificaţia este direct legată de nucleul aromatic). În fine, dar nu în ultimul rând, apare exemplul compuşilor(XIX) şi (XX) deosebit de relevant pentru acest fel de izoprenilare pentru mai multe motive. Un prim motiv îl constituie faptul că este vorba de o trecere din cadrul metabolismului ternar (C,H,O) la metabolismul cuaternar (C,H,O,N), un al doilea motiv ar fi acela că este vorba de un cadru metabolic arhaic, fiind vorba de începuturile metabolismului peptidic (starea diceto-piperazinică). Un alt motiv îl constituie ilustrarea faptului că la acest nivel regula orientării izopentenilării în orto şi în para se manifestă de această dată nu faţă de gruparea fenolică -OH ci faţă de gruparea -NH. În fine, unul dintre motivele cele mai interesante este acela al poziţiei taxonomice a biosistemelor, fiind vorba în ambele situaţii de fungi ca şi în cazul compusului (XVI). Totuşi, ca o chestiune de taxonomie biochimică apreciem că trecerea de la metabolismul ternar în cazul compusului (XVI) la metabolismul cuaternar, în cazul compuşilor (XIX) şi (XX), dovedeşte gradul mai mare de evoluţie a genului Aspergillus în raport cu genul Penicillium. Absolut remarcabilă în cazul compuşilor (XIX) şi (XX) este absenţa tendinţei de ciclizare prin adiţia legăturii N-H la legătura dublă a radicalului izopentenil. Acest fapt ar putea fi o consecinţă a reactivităţii mai scăzute a legăturii N-H decât a celei O-H. De asemenea, este interesantă legarea izopentenilului prin legătură 1,2(i)(I) la nucleul indolic şi prin legătură 1,4(n)(E) la nucleul benzenic. Altfel spus coexistenţa unui tip arhaic în legătură cu unul "modern".

M. ZAMFIR

Bibliografie

1. ZAMFIR,M., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 12, 1994, p. 1112
2. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(Bucureşti),**46**, 4,1995, p. 397
3. C.BODEA "Tratat de biochimie vegetală", II, Ed. Academiei R.S.R., p.1290, 1965

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE
PE ANUL 1996
LA PUBLICAŢIILE

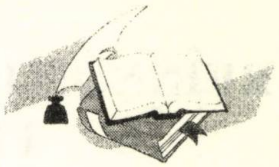
REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atât specialiştilor din cercetare cât şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector 6
Telefon: (01) 6 37 65 00/21 sau 6 37 25 93
Telefax: (01) 222 91 65
Cont virament: 401 440 101, BCR - filiala Plevnei, Bucureşti

Recenzie



M. NEGULESCU (coordonator), L. VAICUM, C. PĂTRU, S. IANCULESCU, G. BONCIU şi O. PĂTRU: **Protecţia mediului înconjurător**. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1995, 203p.

Omul, prin întreaga sa activitate, are un impact negativ asupra mediului. Orice acţiune umană şi, mai ales, societatea industrializată dezorganizează mediul producând deşeuri, poluare, într-un cuvânt haos.

În prezent, problema numărul unu, care frământă omenirea este protecţia mediului înconjurător sau, mai precis, refacerea şi conservarea a ceea ce a mai rămas neatins de mâna omului.

Protecţia mediului este o ştiinţă interdisciplinară la care participă nu numai specialişti, dar şi persoane din diferite domenii de activitate. Ştiinţa protecţiei mediului a apărut după Conferinţa Naţiunilor Unite pentru Mediul Inconjurător, care a avut loc în 1972 la Stockholm. Tot atunci a luat naştere Forumul Mondial, care se ocupă de protecţia mediului: Programul Naţiunilor Unite pentru Mediu, pe scurt PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environment) sau UNEP (United Nations Environment Programme).

În 1973 s-a înfiinţat în România "Consiliul Naţional pentru Protecţia Mediului Înconjurător" cu obiective similare UNEP.

Lucrarea, după introducere, este structurată în şapte capitole.

În introducere, printre altele, se explică diferenţa dintre ecologie şi ştiinţa protecţiei mediului. Ecologia, ca parte a biologiei, studiază interdependenţa mediului cu fiinţele vii, fără să recomande măsuri tehnice pentru protecţia mediului. Ştiinţa protecţiei mediului, ca ramură interdisciplinară , studiază interdependenţa dintre mediu, pe de o parte, şi fenomenele, procesele naturale şi artificiale, ca de exemplu, degradarea stratului de ozon, efectul de seră, degradarea solului prin eroziune etc. şi fiinţele vii, pe de altă parte, precum şi luarea de măsuri pentru prevenirea şi degradarea acestora.

În primul capitol, biosfera, sunt tratate componentele biosferei, ecosistemele şi biodiversitatea. Cel de-al doilea capitol se ocupă de factorii de mediu - apă, aer şi sol. Cel de-al treilea capitol are ca subiect substanţele chimice toxicee, în special, pesticidele. Capitolul al patrulea are ca temă reziduurile solide şi reziduurile periculoase, cum ar fi reziduurile solide orăşeneşti şi reziduurile radioactive. Condiţiile umane, sănătatea sunt descrise în capitolul al cincilea, care cuprinde ca subcapitole: populaţia şi sănătatea umană, habitatul uman, urbanizarea şi mediul, sănătatea şi hrana, protecţia consumatorilor. În capitolul al şaselea, sistemul de supraveghere-observare (monitoring) a mediului, sunt prezentate sistemul global de monitoring al mediului (GEMS), monitoringul global al poluării mediului (IGMB), sistemele naţionale de monitoring ale mediului şi Monitoringul Naţional de fond global integrat al poluării mediului (ambele la nivelul României), subsistemul naţional pentru apă, aer, sol, prelucrarea şi folosirea datelor de bază, studii de impact. Ultimul capitol, al şaptelea, se preocupă de educaţie şi învăţământ.

La fiecare capitol este indicată bibliografia, iar la sfârşitul lucrării bibliografia generală.

Lucrarea este un manual cu caracter general, care într-un număr restrâns de pagini, caută să prezinte toate aspectele legate de protecţia mediului. Din acest punct de vedere , lucrarea reprezintă o noutate atât pe plan naţional, cât şi mondial.

Prin tematica sa se adresează, deopotrivă , profesorilor, studenţilor din facultăţile tehnice cât şi celor interesaţi în cunoaşterea protecţiei mediului.

C.-A. Cociaşu

A XXI-A SESIUNE DE COMUNICĂRI ŞTIINŢIFICE A CENTRULUI DE CERCETĂRI OLTCHIM RM. VÂLCEA

În perioada 25-27 octombrie 1995 în staţiunea Călimăneşti-Căciulata s-au desfăşurat lucrările celei de-a XXI-a Sesiune de Comunicări Ştiinţifice a Centrului de Cercetări OLTCHIM Rm. Vâlcea. La această manifestare ştiinţifică tradiţională în chimie, prima desfăşurată sub egida S.C. OLTCHIM S.A., au participat peste 300 de specialişti, care îşi desfăşoară activitatea în învăţământul superior, în institute de cercetare şi în industria chimică din ţară şi străinătate.

Lucrările sesiunii au fost deschise de Dl. ing. Constantin Roibu, director general al S.C. OLTCHIM S.A. care a menţionat că scopul unor astfel de manifestări este de a facilita un larg schimb de experienţă între specialişti şi de a găsi noi căi de colaborare între cercetare şi industrie pentru a contribui în modul cel mai eficient la asigurarea progresului rapid al industriei chimice.

Lucrările acestei manifestări ştiinţifice s-au desfăşurat în cadrul a patru secţiuni:

Secţiunea I-a - Chimie şi tehnologie organică:
Secţiunea a II-a - Chimie şi tehnologie anorganică;
Secţiunea a III-a - Chimia şi tehnologia polimerilor;
Secţiunea a IV-a - Protecţia mediului. Programul sesiunii a cuprins un număr de 7 conferinţe plenare, 16 conferinţe, 80 comunicări şi 120 postere în secţiuni.

Tematica lucrărilor a acoperit un vast domeniu de preocupări atât în domeniul cercetării fundamentale, cât şi aplicative.

Cele 7 conferinţe plenare, prezentate de cunoscuţi specialişti din cercetare şi învăţământul superior, s-au axat pe probleme actuale şi de perspectivă din cercetarea fundamentală şi aplicativă şi anume: reacţii complexe şi teoria stării de tranziţie contractată; policiclopentadiena lineară; procese de membrană în sinteza compuşilor organici; substanţe solide anorganice cu proprietăţi luminescente; calitatea şi fiabilitatea în chimia analitică; utilizarea ultrasunetelor în procese de extracţie.

Lucrările prezentate în secţiunea a I-a au demonstrat interesul acordat de către colectivele de cercetători sintezei unei game variate de compuşi organici: compuşi fluoruraţi, glicozide, saponine, coloranţi, fungicide, erbicide, agenţi tensioactivi, produse farmaceutice etc. Multe lucrări au arătat preocuparea cercetătorilor pentru elaborarea unor metode de sinteză organică fină prin cataliză enzimatică şi a unor metode de separare prin procese de membrană. Perfecţionarea proceselor de purificare, concentrare, extracţie şi protecţie anticorozivă a constituit obiectul unui număr mare de lucrări.

De interes practic au fost şi lucrările care au prezentat noi metode de analiză, calcule de echilibru în sisteme binare şi ternare lichid-lichid.

În secţiunea a II-a lucrările prezentate au abordat probleme legate de perfecţionarea tehnologiilor existente şi elaborarea de noi tehnologii pentru recuperarea unor produse utile din deşeuri industriale şi produse naturale, reducerea consumurilor energetice la reactoarele electrochimice industriale, protecţia anticorozivă a instalaţiilor şi automatizarea unor metode de analiză.

Lucrările prezentate în cadrul secţiunii a III-a s-au referit la aspectele teoretice şi mai ales practice privind obţinerea şi utilizarea polimerilor şi copolimerilor de mare valoare economică, pe bază de clorură de vinil, derivaţi acrilici, acetat de vinil, etilenă, butadienă etc. În multe lucrări s-a prezentat influenţa auxiliarilor asupra polimerilor şi copolimerilor, precum şi metode de caracterizare a acestora şi a prelucratelor. De asemenea, s-au remarcat preocupări practice în vederea recuperării şi refolosirii deşeurilor netehnologice de materiale plastice.

Problemele de poluare şi protecţie ale mediului înconjurător, metode de control şi combatere ale poluării şi de epurare a apelor reziduale au stat la baza unui număr mare de lucrări prezentate în secţiunea a IV-a. Din aceste lucrări s-a desprins interesul participanţilor în depistarea factorilor de poluare, elaborarea unor soluţii de epurare, recuperare şi avansarea unor soluţii de îmbunătăţire a tehnologiilor de fabricaţie în scopul reducerii factorilor de degradare a mediului.

Un viu interes a suscitat masa rotundă organizată pe tema " Impactul computerelor asupra chimiei".

Discuţiile purtate în jurul fiecărei conferinţe, comunicări sau poster au prilejuit schimburi interesante şi utile de idei şi de experienţă. Acestea au pus în evidenţă interesul şi preocupările cercetătorilor pentru aplicarea rezultatelor cercetării, pentru creşterea ritmului de innoire tehnologică în industria chimică.

Sesiunea de comunicări ştiinţifice s-a bucurat de o largă participare a specialiştilor din cercetare, învăţământ superior şi industrie, din chimie şi din domenii înrudite şi a constituit un prilej de cunoaştere a preocupărilor actuale şi de perspectivă din cercetare şi industria chimică din ţara noastră.

M. MANDEA

NF

ORGANIZAŢIE PATRONALĂ A PRODUCĂTORILOR DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA

"NITROFOSFOR"

Înfiinţată în anul 1995 organizaţia cuprinde toate combinatele chimice din România, care au produs şi produc îngrăşăminte chimice

NF

✳ Organizaţia este persoană juridică, constituită pe criteriul ramurei de activitate, autonomă, neguvernamentală, apolitică, fără realizare de profit

✳ Organizaţia se ocupă cu problemele tehnice, economice, comerciale şi sociale, ale combinatelor chimice producătoare de îngrăşăminte din România

Organizaţia răspunde la orice solicitare legată de activitatea combinatelor producătoare de îngrăşăminte chimice

NITROFOSFOR **N F**

Bucureşti

Splaiul Independenţei 202A, etaj 6, camera 20-21

Tel/Fax : 01/638 40 70/ 234

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PARTENERUL IDEAL

OIL TERMINAL S.A.

TERMINAL CONSTANTA

Str. Caraiman nr.2 , 8700 Constanţa ROMÂNIA
telefon: 041-664370 telex: 041-616083
telex: 14210 R.C. J/13/512/1991

☛ O firmă de importanţă mare pe raza municipiului Constanţa, un partener ideal la care pot apela agenţii economici din ţară şi străinătate în vederea importului de ţiţei şi exportului de produse petroliere

☛ OIL TERMINAL lucrează non-stop efectuând activităţi de prestări de servicii şi operaţiuni privind primirea, descărcarea, depozitarea şi condiţionarea produselor petroliere, petrochimice şi chimice şi alte produse chimice lichide

☛ OIL TERMINAL execută analize fizico-chimice ale produselor petroliere în laboratoarele proprii

ROMANIA;
3700 ORADEA;
ȘOS. BORȘULUI 35

SINTEZA® SA

TEL: 059/140130
TELEX: 34377
FAX: 162224

THROUGH ITS BRANCHES EXPORTS PROPER PRODUCTS ALL OVER THE WORLD

■ SC SINTOR SA

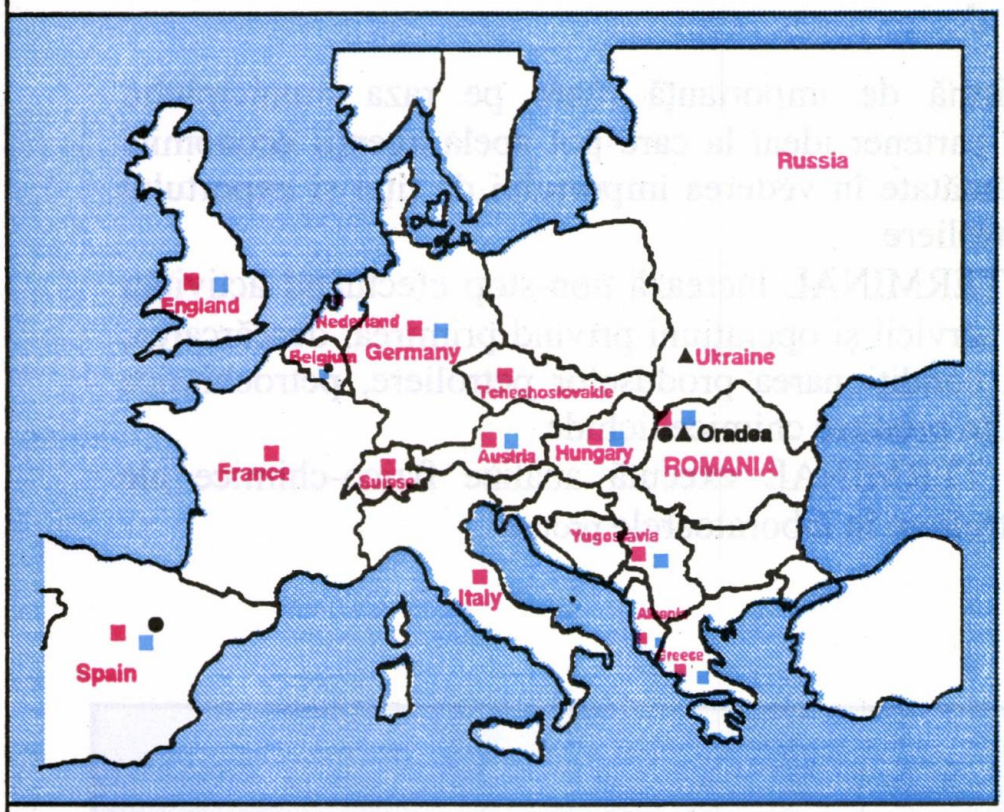
3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 163873

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE
- MALATHION
- DIMETHOATE
- ALKYL HALIDES
- FLOTATION COLLECTORS

■ SC CHIMPROD SA

3700 ORADEA, STR. CHIMIEI 3-5,
FAX: 163933

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE



COUNTRIES FROM OTHER CONTINENTS

■ Korea
■ Singapore
■ Hong Kong
■ ■ Vietnam
■ Indonezia
■ ■ ● USA
■ ■ Thailand
■ Jordan
● ▲ Egypt
● Japan
▲ Libia

● SC PIGMENTI SA

3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 154827

- GREEN CHROMIUM OXIDE
- ZINC PHOSPHATE
- ZINC CHROMIATE
- BARIUM CHROMIATE
- ANTICORROSIVE IRON OXIDES
- STABILIZERS FOR PLASTICS INDUSTRY

▲ SC SINTEZA COLOR SA

3700 ORADEA, STR. CLUJULUI 159,
FAX: 118679

- MINIMUM - BASED ALKYDIC PRIMERS
- OIL PAINTS
- ALKYDIC RESIN - BASED PAINTS

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONTI KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS

➢ UN PARTENER PE MĂSURA EXIGENŢELOR DVS.

PETROMIDIA S.A.

DN 22B, KM23, 8700 CONSTANŢA

VĂ OFERĂ CALITATEA PRODUSELOR SALE

- **Benzine**
- **Motorine**
- **Petrol**
- **Aragaz**
- **Alţi combustibili**
- **Cocs de petrol**
- **Sulf**
- **Antigel**
- **Polipropilenă**
- **Saci din polietilenă**
- **Dopuri din plastic**
- **Bidoane din plastic 1L**
- **Sacoşe din plastic**

ŞI A SERVICIILOR SALE IREPROŞABILE

- ⇨ **Acoperiri cu pulberi metalice**
- ⇨ **Alinieri (centraje) utilaje dinamice**
- ⇨ **Măsurători vibraţii şi diagnosticare utilaje dinamice**
- ⇨ **Echilibrări dinamice, inclusiv la poziţie**
- ⇨ **Recondiţionarea gradului de uzură a lagărelor**
- ⇨ **Consultanţă în domeniul utilajelor dinamice**
- ⇨ **Activităţi de control industrial**

CU PETROMIDIA AŢI FĂCUT

CEA MAI BUNĂ ALEGERE

CONTACTAŢI-NE CHIAR ACUM !

TELEFON : 041/661404/762708 - DIRECTOR COMERCIAL
041/762623 - SERVICIUL VÂNZĂRI
041/661966 - SERVICIUL MARKETING
041/762956 - SERVICIUL MECANIC

FAX : 041/638452/638460/638405

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

Produce:

- **hidroxid de sodiu soluție 50% NaOH solid și fulgi**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC - s)**
- **oxoalcooli (octanol, n-butanol, izobutanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform)**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, ierbicide, acaricide).**
- **produse pentru tratarea semințelor**

✻ Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
✻ Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și America)
✻ Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
✻ Oferă la export peste 30 de produse dintre care:

- **PVC suspensie**
- **sodă caustică**
- **solvenți clorurați**
- **glicoli**
- **amine**
- **lindan**

✻ Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții

CHIMINFORM DATA S.A.

decembrie 1995, vol.46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (12) - 1995
ISSN 0034 - 7752

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

12 '95

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

Produce:

- **hidroxid de sodiu soluție 50% NaOH solid și fulgi**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC - s)**
- **oxoalcooli (octanol, n-butanol, izobutanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform)**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, ierbicide, acaricide).**
- **produse pentru tratarea semințelor**

✻ Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
✻ Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și America)
✻ Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
✻ Oferă la export peste 30 de produse dintre care:

- **PVC suspensie**
- **sodă caustică**
- **solvenți clorurați**
- **glicoli**
- **amine**
- **lindan**

✻ Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții

NOU

KÖZPONTI ÉLELMEZÉSI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1983

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

decembrie 1995
vol. 46, pag. 1045-1144
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (12) 1045-1144 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

12

F. BARCA, C. CINCU, și G. PARASCHIVESCU	1049-1052	Aspecte privind obținerea pirocarbonilor din polimeri și proprietățile acestora
D. MANDALOPOL și I. ANGHELACHE	1053-1057	Performanțe ale combinațiilor cu fosfor utilizate ca inhibitori la depunerea cocsului la piroliza fracțiunilor petroliere ușoare
I. NIȚĂ și I. ALEXANDRU	1058-1060	Unele aspecte privind reacția de fotodimerizare a antracenului
V. JUMANCA	1061-1064	Studiul eliminărilor β din acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină. I. Considerații termodinamice privind mecanismele de reacție stabilite
P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREȘAN și R. VÂLCEANU	1065-1069	Compuși organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. III. Sinteza β-(dialcoxifosfinil)propionitrilului
M. STANCA și A. POP	1070-1077	Studiul cinetic al schimbului ionic în sistemul Cu^{2+} zeolit natural
A. IOSOF și D. RUSU	1078-1084	EXSEPL - Sistem expert pentru sinteza sistemelor generale de separare difuzională din fază lichidă. I. Considerente din punct de vedere al inteligenței artificiale
A. CUTCUTACHE	1085-1087	O soluție informatică pentru dispecerizarea energiei
P. VASILESCU și M.A. STRĂJESCU	1088-1095	Aspecte privind jetul de lichid plonjat
C. LUCA și S. PICIOREANU	1096-1103	Biosenzori. Principii și aplicații analitice
I. SAVU, G. MITRU, O. CIOBANU, V. DINESCU, C. CIUCULESCU și P. PUȘCAȘU	1104-1112	Determinarea prin chemiluminescență a prezenței microcantităților de substanțe toxice de luptă neuroparalitice (Sarin, Soman, VX). Cercetări privind potențarea reacției chemiluminescente
M. NICOLA și T. BADEA	1113-1116	Comportarea anodică a unor metale în sistemul metanol-apă-acid sulfuric
G. BEIZADEA și O. IOACHIMESCU	1117-1120	Studiul posibilităților de utilizare a unor aliaje de magneziu ca anozi de sacrificiu la protecția catodică în sol
D. STANCIU, M. MARINESCU și D. ISVORANU	1121-1135	Rolul parametrilor frânați în definirea noțiunii de exergie a puterii pentru sistemele deschise

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

• Manifestări științifice 1057, 1064, 1135 • Biotehnologie 1136 •

CONTENTS

F. BARCA, C. CINCU, G. PARASCHIVESCU, L. ION
Some Aspects Regarding the Pyrocarbons Production from Polymers and Their Properties 1049
D. MANDALOPOL, I. ANGHELACHE
Performances of Some Phosphorus Combinations Used as Inhibitors in Coke Deposition at the Light Petroleum Cuts Pyrolysis 1053
I. NIŢĂ, I. ALEXANDRU
Some Aspects Regarding the Anthracene Photodimerization Reaction 1058
V. JUMANCA
A Study on β-Removals from the Acetaldehyde Cyan Alcohols and Acetone Cyan Alcohols. I. Thermodynamic Considerations on the Established Reaction Mechanisms 1061
P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREŞAN, R. VÂLCEANU
Organophosphoric Compounds with β-Cyanethyl-Type Structural Elements. III. β-(Dialcoxyphosphinyl) Propionitrile Synthesis 1064
M. STANCA, A. POP
A Kinetic Study on the Ion Exchange in the Cu^{2+} - Natural Zeolite System 1070
A. IOSOF, D. RUSU
EXSEPL - Expert System for the Synthesis of the Liquid-Phase Diffusion-Separation General Systems 1078
A. CUTCUTACHE
An Informatic Solution to Energy Dispatch 1085
P. VASILESCU, M.A. STRĂJESCU
Aspects Regarding the Plunged Liquid Jet 1088
C. LUCA, S. PICIOREANU
Biosensors, Analytical Principles and Applications 1096
I. SAVU, G. MITRU, O. CIOBANU, V. DINESCU, C. CIUCULESCU, P. PUŞCAŞU
Chemiluminescence-Determination of the Neuroparalysing Toxical Fighting Substances (e.g. Sarin, Soman, VX) Presence in Microquantities. Research on the Chemiluminiscent Reaction Intensification 1104
M. NICOLA, T. BADEA
Anodic Behaviour of Some Metals in the Methanol-Water-Sulphuric Acid System 1113
G. BEIZADEA, O. IOACHIMESCU
A Study on the Possibility to Use Some Magnesium Alloys as Killing Anodes for the Soil-Catode Protection 1117
D. STANCIU, M. MARINESCU, D. ISVORANU
The Part Played by Arrested Parameters in Defining the Energy Notion of the Power for the Open Systems 1121

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

F. BARCA, C. CINCU, G. PARASCHIVESCU, L. ION
Aspects en ce qui concerne l'obtention des pyrocarbones qui se trouvent dans les polymères et les propriétés de ceux-ci 1049
D. MANDALOPOL, I. ANGHELACHE
Performances des combinaisons à phosphore utilisées comme inhibiteurs à la déposition du coke dans la pyrolyse des fractions pétrolieres 1053
I. NIŢĂ, I. ALEXANDRU
Quelques aspects relativement à la réaction de photodimérisation de l'antracene 1058
V. JUMANCA
L'étude des éliminations β en partant de l'acétaldéhydcyanhydrine et l'acétoncyanhydrine. I. Considérations thermodynamique en ce qui concerne les mécanismes de réaction déterminés 1061
P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREŞAN, R. VÂLCEANU
Composés organophosphoriques à éléments structurals de type β-cyanoéthyle. III. La synthèse du β-(dyalcoxyphosphinyle) propionitrile 1064
M. STANCA, A. POP
L'étude cinetique d'échange ionique dans le système Cu^{2+} zéolite naturelle 1070

A. IOSOF, D. RUSU
EXSEPL - Système expert pour la synthèse des systèmes générals de séparation diffusionelle dans la phase liquide. I. Considérations concement l'intelligence artificielle 1078
A. CUTCUTACHE
Une solution informatique pour le dispatching dénergie 1085
P. VASILESCU, M.A. STRĂJESCU
Aspects concernant le jet liquide plongé 1088
C. LUCA, S. PICIOREANU
Biosensors - principes et applications analytiques 1096
I. SAVU, G. MITRU, O. CIOBANU, V. DINESCU, C. CIUCULESCU, P. PUȘCAȘU
La détermination par chimiluminescence, de la présence des microquantités de substances toxiques de lutte neuroparalytiques (sarine, soman, VX). Études concemant la potention de la réaction chimiluminescente 1104
M. NICOLA, T. BADEA
Le comportement anodique des quelques métals dans le système méthanol-eau-acide sulfurique 1113
G. BEIZADEA, O. IOACHIMESCU
L'étude des possibilités d'utilisation des quelques alliages de magnésium comme anodes de sacrifice à la protection catiodique dans le sol 1117
D. STANCIU, M. MARINESCU, D. ISVORANU
Le role des paramètres freinés dans la définition de la notion d'énergie du pouvoir, pour les systèmes ouverts 1121

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

F. BARCA, C. CINCU, G. PARASCHIVESCU, L. ION
Aspekte zur Gewinnung von Pyrokohlenstoffen aus Polymeren und deren Eigenschaften 1049
D. MANDALOPOL, I. ANGHELACHE
Spitzenleistungen der Phosphorverbindungen, die als Inhibitoren an der Koksabscheidung in der Pyrolyse der leichten Petroleumfraktionen zum Einsatz kommen 1053
I. NIȚĂ, I. ALEXANDRU
Einige Aspekte zur Photodimerisation des Anthrazens 1058
V. JUMANCA
Studie zu den β-Ausschlüssen aus Azetaldehydzyanhydrin und Azetonzyanhydrin. I. Thermodynamische Betrachtungen über die festgelegten Reaktions-mechanismen 1061
P. PETROV, F.I. VLAD, S. MUREȘAN, R. VÂLCEANU
Organophosphorische Verbindungen mit Aufbauelementen der Type β-Zyanäthyl. III. Synthese von β-(Dialcoxiphosphinyl)-propionnitril 1064
M. STANCA, A. POP
Kinetische Studie zum Ionenaustausch des Systems Cu^{2+} Naturzeolith 1070
A. IOSOF, D. RUSU
EXSEPL - Expertes System zum Aufbau der Generalsysteme zur Diffusionstrennung in flüssiger Phase. I. Betrachtungen aus Sicht der künstlichen Intelligenz 1078
A. CUTCUTACHE
Eine Informatiklösung zur dispatscheramtartigen Abfertigung der Energie 1085
P. VASILESCU, M.A. STRĂJESCU
Aspekte zum flüssigen Tauchstrahl 1088
C. LUCA, S. PICIOREANU
Biosensoren, Grundsätze und analytische Anwendungen 1096
I. SAVU, G. MITRU, O. CIOBANU, V. DINESCU, C. CIUCULESCU, P. PUȘCAȘU
Chemielumineszenzmässige Bestimmung des Vorhandenseins von Mikromengen nervenlähmender Kampfstoffe (Sarin, Soman, VX). Forschungen nach der Verstärkung der Chemielumineszenzreaktion 1104
M. NICOLA, T. BADEA
Anodenverhalten einiger Metalle im System Methanol-Wasser-Schwefelsäure 1113

G. BEIZADEA, O. IOACHIMESCU
Studie zu den Anwendungsmöglichkeiten mancher Magnesiumlegierungen als Opferanoden zum Katodenschutz im Boden 1117
D. STANCIU, M. MARINESCU, D. ISVORANU
Die Rolle der gehämmten Parameter in der Begriffsbestimmung der Vermögensenergie für die offenen Systeme 1121

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Ф. БАРКА, К. ЧИНКУ, Г. ПАРАСКИВЕСКУ, Л. ЙОН
Аспекты относительно пирокарбонов из полимеров и характеристики этих 1049
Д. МАНДАЛОПОЛ, И. АНГЕЛАКЕ
Качества комбинации с фосфором использованные как ингибитори на осаждении кокса в пиролизе головной нефтяной фракции 1053
И. НИЦЭ, И. АЛЕКСАНДРУ
Некоторые аспекты относъельно реакции фотодимеризации антрацена 1058
В. ЖУМАНКА
Изучение удаления -β из ацетальдегидциангидрина и ацетонциангидрина.Термодинамические данные относительно механизмов реакции 1061
П. ПЕТРОВ, Ф. ВЛАД, С. МУРЕШАН, Р. ВЫЛЧЕАНУ
Органофосфорные соединения с структурными элементами типа β-цианоэтила. Синтез β-диалкоксифосфинил пропионитрила 1064
М. СТАНКА, А. ПОП
Кинетическое изучение ионногообмена в системе Cu^{2+} натуральный цеолит 1070
А. ИОСОФ, Д. РУСУ
Экспертная система для синтеза генеральных систем диффузионального выделения в жидкой фазе Соображения относительно неестественного ума 1078
А. КУТКУТАКЕ
Информатическии раствор для диспетчеризации энергии 1085
П. ВАСИЛЕСКУ, М. СТРЭЖЕСКУ
Асректы относительно погруженной жидкой струй 1088
К. ЛУКА, С. ПИЧИОРЕАНУ
Биочувствители,принципы и аналитические применения 1096
И. САВУ, Г. МИТРУ, О. ЧИОБАНУ, В. ДИНЕСКУ, К. ЧУКУЛЕСКУ, П. ПУШКАШУ
Определение путём хемилюминесценции наличия микроколичеств нейропаралитических боевых токсических веществ (зарин,соман, VX) Изучения относительно усиления хемилюминисцентной реакции 1104
М. НИКОЛА, Т. БАДЕА
Анодное поведение некоторых металлов в системе метанол-вода-серная кислота 1113
Г. БЕИЗАДЕА, О. ИОАКИМЕСКУ
Изучение возможности использования некоторых магниевых силавов как жертвенные аноды при катодной защите в почве 1117
Д. СТАНЧЦ, М. САРИНЕСКУ, Д. ИСВОРАНУ
Роль тормозных параметров в определении понятия энергии мощности для открытых систем 1121

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

S.C. NITRAMONIA S.A.

Unitate cu tradiţie în domeniul industriei chimice româneşti, partener de încredere în afaceri, prin competenţă şi calitate !

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FAGĂRAŞ , la începutul existenţei sale (1922), s-a numit "PRIMA SOCIETATE DE EXPLOZIVI - FAGĂRAŞ".

Înfiinţarea acestei fabrici de explozivi s-a impus ca urmare a necesităţii de aprovizionare cu explozivi minieri a industriei extractive din Transilvania, care - prin alipirea la ROMÂNIA - rămăsese fără sursele tradiţionale aflate în Austria, Cehoslovacia etc.

Iniţial s-au fabricat explozivi de siguranţă, dinamită şi astralită.

În anul 1926 a început fabricarea pulberilor negre, iar din 1927 şi a fitilului pe bază de pulberi negre.

În anul 1935 s-a construit o instalaţie de trotil, iar în 1936 o instalaţie de nitroceluloză şi balestită.

În anul 1936 s-a infiinţat o nouă societate, "NITRAMONIA", care şi-a început activitatea cu fabricarea produselor: acid azotic diluat (din care o parte se concentra) şi azotat de amoniu.

În anul 1942 la Societatea "NITRAMONIA" s-a montat şi o instalaţie pentru producerea amoniacului.

În anul 1948 cele două societăţi au fost comasate într-o singură întreprindere, sub denumirea *Intreprinderea Industrială de Stat "NITRAMONIA" Făgăraş*, nume sub care a funcţionat până în anul 1951, când a primit denumirea de Intreprinderea Industrială de Stat COMBINATUL CHIMIC Nr. 1 FĂGĂRAŞ. Sub acest nume intreprinderea a funcţionat până în anul 1960, când i s-a schimbat denumirea in COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ.

După anul 1951 s-au dezvoltat capacităţile existente şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie.

Astfel, începând cu 1954, s-a dat în folosinţă o capacitate de 100 t/an pentru producţia de repere presate din materiale plastice termorigide: bachelite şi aminoplaste, capacitate care a cunoscut o continuă creştere.

Întrucât, industria materialelor plastice, a medicamentelor şi, mai ales, a fibrelor sintetice în plină dezvoltare solicitau tot mai mult fenol, începând cu anul 1959 s-a dat în folosinţă o fabrică de fenol, cu capacitatea de 3000 t/an, capacitate care în anul următor s-a mărit la 5000 t/an.

Începând cu anul 1965 a intrat în funcţiune o instalaţie de nitrobenzen, materie primă importantă pentru multe întreprinderi chimice din ţară.

După anul 1970 s-au mărit capacităţile de producţie pentru răşini fenolice, explozivi minieri, îngrăşăminte chimice şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie de : amoniac, nitrobenzen, anilină, formol, hexametilentetramină etc.

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ a contribuit în mod substanţial la progresul industriei româneşti, atât prin produsele fabricate, cât şi prin personalul tehnic care a participat la construirea unui număr important de obiective ale industriei chimice în ROMÂNIA.

În anul 1990, prin Hotărârea Guvernului nr. 1296/1990, COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ şi-a schimbat denumirea în SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" FĂGĂRAŞ, din care (în anul 1991), prin Hotărârea Guvernului nr. 146, s-a desprins REGIA AUTONOMĂ "ROMPIRO" FĂGĂRAŞ.

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FĂGĂRAŞ PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

- Azotat de amoniu 33,5%
- Nitrocalcar 26-28%
- Îngrăşământ complex foliar "FOLIFAG" - sortimente în soluţie şi pastă
- Superfosfat simplu 19-20%

SĂRURI ANORGANICE

- Azotat de amoniu poros pentru explozivi "AMOPOR"
- Azotat de amoniu tehnic perlat 34,5%
- Azotit de sodiu
- Azotat de sodiu
- Sulfat de amoniu tehnic de sinteză
- Sulfat de cupru
- Sulfat de aluminiu
- Azotat de zinc

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE DE BAZĂ

- Amoniac tehnic lichefiat
- Amoniac soluţie 25%
- Acid azotic 60% şi 98%
- Bioxid de carbon tehnic şi lichefiat
- Oxigen tehnic gazos şi lichid
- Azot lichid

PRODUSE CHIMICE ORGANICE DE BAZĂ

- Anilină tehnică
- Paranitrotoluen tehnic
- Ortonitrotoluen tehnic
- Hexametilentetramină tehnică
- Acid paranitrotoluensulfonic
- Alfa-nitronaftalina tehnică
- Acid benzensulfonic
  - tip 87%;tip 50-65%
- Nitrobenzen tehnic
- Dinitroclorbenzen tehnic pentru coloranţi de sulf şi azoici
- Dinitrotoluen tehnic
- Metadinitrobenzen tehnic
- Mononitroetilbenzen tehnic
- Mononitroclorbenzen, amestec de izomeri
- Aldehidă formică 29% şi 37%
- Paranitroclorbenzen tehnic
- Soluţie alcoolică de nitroglicerină 10%

RĂŞINI ŞI ADEZIVI PE BAZĂ DE FENOLI

- Novolac tip I şi II
- Novolac modificat pentru turnătorii - tip MT
- Novolac pentru răşini epoxidice - RE
- Novolac soluţie alcoolică
- Rezol R.S.A.
- Răşini fenolice solubile în apă
  - tip PLASTEN
  - tip FRIGOFEN
- Adezivi fenolformaldehidici pentru industria lemnului
  - tip P (FENOPLAC)
  - tip F (P.F.L.)
- Adeziv fenolformaldehidic pentru încleierea plăcilor fibrolemnoase prin procedeu uscat (R.F.P.U.)
- Rezol solid fenolformaldehidic tip plachetă sau pentru alte scopuri
- Răşină fenolformaldehidică
  - tip Rezol - DL
- Novodur
- Nofenal
- Novotal
- Răşini solubile în apă pentru materiale abrazive, tip: AGP1; AGP2; AGP3; AGP4
- Răşini fenolformaldehidice de tip rezolic, modificate cu alcool polivinilic, tip TP16
- Răşină fenolică pe bază de novolac şi hexametilentetramină "NOVOTRAT"
- Clei fenolic - SR
- Novolac CA.5
- Rezol CA.3

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

- Amestecuri de formare formofenolice (FAGOFEN) tip:

T.1 - ELV - Granulat
T.2 - FAF
P2NA - N - Granulat
NC - 11.TS

- Trofen. 3
- Amestec de formare formofenolic "Burnas STI-16"

•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă fibroplast - S

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă TP.2
•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă "Burnas STI-20"
•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă SP.20.V
•Pastă pentru saboţi de frână "SAMEXFAGROM"
•Componente carbonice granulate tip ST
•Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST G"
•Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST E"
•Fagofen ESL si MSL
•Întăritor "F"

PESTICIDE

- Bactericid pe bază de hidroxid de cupru "CUZIN 10.SC"

MATERIALE EXPLOZIVE

•Dinamită rezistentă la apă (RA)
•Dinamită tip G
•R O V E X
•ASTRALITĂ
•NITRAMON
•A M O A L
•Exploziv termorezistent TR tip 1
•Exploziv pentru placare- ETR 15
•Pulbere neagră pentru cariere
•Pulbere neagră de fitil
•Fitil detonant tip: P.8; P.10; P.12; P.20
•Fitil de amorsare "BICKFORD" tip: FA.1; FA.2; FA.3;
•Exploziv antigrizutos pulverulent - A.G.P.

ALTE PRODUSE

•Table de oţel placate prin explozie cu oţel inoxidabil, cupru, aluminiu, titan etc
•Piese turnate şi prelucrate din fontă silicioasă
•Repere industriale din materiale de presare termoreactive
•Discuri de ambreiaj din componente carbonice, tip CLARK

➢ **Nu ezitaţi să ne contactaţi**

Adresa noastră este:
S.C. NITRAMONIA S.A.
Făgăraş, str Ileni nr.1
cod 2300, Jud. Braşov
Tel. 068/211520; 068/213660
Fax 068/211418; 068/150714
Tlx. 61282;61283

FRUMUZACHE BARCA
CORNEL CINCU
GABRIELA PARASCHIVESCU

Aspecte privind obţinerea pirocarbonilor din polimeri şi proprietăţile acestora

C.Z.: 678:661.666

This paper presents several trials to get some pure pyrocarbons by lineary and reticulated polyacrylamide sample pyrogenation.
The factors influencing the formation as well as the properties of the pyrocarbons resulting from polyacrylamide thermal decomposition, are analysed.
The pyrocarbons thus got represent an important raw material basis for the production of pure graphite.

Pirocarbonii sunt depuneri pirolitice de carbon obţinute prin descompunerea termică ce apare la contactul dintre fluxuri de gaze sau vapori, cu conţinut important de carbon, cu suprafeţe de diverse tipuri şi la temperaturi cuprinse între 600 şi 2800°C.

Proprietăţile depunerilor pirolitice depind, în mare măsură, de condiţiile de lucru şi de natura materialului supus descompunerii termice.

Studiile de structură cu raze X au arătat că există posibilitatea obţinerii unor pirocarboni cu susceptibilitate ridicată de grafitizare.

Primele încercări de utilizare a depunerilor pirolitice au fost făcute în scopul impermeabilizării grafitului industrial [1,2]. Ulterior, cercetările au fost canalizate în vederea obţinerii unor produse cu proprietăţi termoelectrice interesante, folosite în metalurgie, aviaţie, tehnica militară etc. [3,4].

În această lucrare autorii şi-au propus să prezinte obţinerea de pirocarboni de înaltă puritate din poliacrilamidă lineară şi ramificată, polimer cu conţinut foarte redus în elemente anorganice.

Partea experimentală

Poliacrilamida s-a obţinut prin polimerizarea în soluţie la 60°C, timp de 5-6 h, a acrilamidei (AA) purificată prin recristalizări repetate din cloroform în prezenţa persulfatului de amoniu ca iniţiator. Concentraţia monomerului a fost de 1 mol/l, iar a iniţiatorului de 10^{-3} mol/l.

După precipitare în metanol, polimerii au fost filtraţi şi uscaţi în vid la 40°C [5]. Masa moleculară a fost determinată viscozimetric, în $NaNO_3$ 1N, folosind constantele K şi a din literatura de specialitate [6].

Copolimerii reticulaţi ai acrilamidei şi metilen-bis acrilamidei (MBAA) s-au obţinut în aceleaşi condiţii ca şi homopolimerul, rapoartele molare dintre comonomeri fiind prezentate în tabelul 1.

Gelul obţinut după copolimerizarea AA cu MBAA a fost spălat de mai multe ori cu metanol şi apoi extras timp de 8 h cu metanol într-o instalaţie de extracţie şi apoi uscat în vid la 40°C. Gradul de reticulare se consideră că este proporţional cu cantitatea de apă absorbită de 1 g de copolimer uscat (tabelul 1).

Polimerii şi copolimerii acrilamidei au fost analizaţi, determinându-se conţinutul în elemente prin spectroscopie de emisie în UV şi supuşi pirogenării la viteze de 1, 3 şi 80 °C/min.

Pirogenările s-au efectuat în cuptoare electrice cu posibilitate de reglare a temperaturii şi vitezei de încălzire, în incinte cilindrice de cuarţ cu diametrul $\phi = 30$ mm şi înălţimea 40 mm.

S-a determinat randamentul în pirocarbon şi rezistivitatea produsului în funcţie de gradul de reticulare şi viteza de pirogenare, precum şi conţinutul în elemente anorganice al acestor pirocarboni.

Prof. dr. ing. FRUMUZACHE BARCA, conf. dr. ing. CORNEL CINCU, ing. GABRIELA PARASCHIVESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

CONDIȚII DE OBȚINERE A COPOLIMERILOR RETICULAȚI AA/MBAA

Proba	$\frac{[MBAA]}{[AA]}, \frac{mol}{mol} \times 100$	Concentrație, AA, mol/l	Grad de gonflare, g apă/1g polimer reticulat
R1	0,25	1	14,00
R2	0,50	1	14,00
R3	0,75	1	14,00
R4	1,00	1	14,00
R5	3,00	1	9,87
R6	6,00	1	9,42
R7	10,00	1	7,80
R8	20,00	1	7,80

Rezultate și discuții

În tabelul 2 se prezintă conținutul în elemente anorganice pentru polimerii folosiți în procesul de pirogenare.

Tabelul 2

MASA MOLECULARĂ ȘI CONȚINUTUL ÎN ELEMENTE ANORGANICE ALE POLIMERILOR SUPUȘI PIROGENĂRII

Simbol probă	$\overline{M}_v \times 10^{-6}$	Conținut în elemente, p.p.m:					
		Na+K	Fe	Ca	Cu	Cr	Mg
PAA1	3,0	5	1	SLD*	SLD	1	SLD
PAA2	3,1	5	1	SLD	SLD	1	SLD
PAA3	0,8	3	2	SLD	SLD	1	SLD
PAA4	3,0	4	2	SLD	SLD	2	SLD
R1	-	3	1	SLD	SLD	1	SLD
R2	-	2	2	SLD	SLD	2	SLD
R3	-	4	1	SLD	SLD	2	SLD
R4	-	5	2	SLD	SLD	1	SLD
R5	-	4	1	SLD	SLD	1	SLD
R6	-	3	1	SLD	SLD	1	SLD
R7	-	2	1	SLD	SLD	1	SLD
R8	-	3	3	SLD	SLD	1	SLD

* SLD - sub limita de dozare

Tabelul 3

VARIAȚIA RANDAMENTULUI (%) ÎN PIROCARBON ÎN FUNCȚIE DE VITEZA DE PIROGENARE

Simbol probă	Viteza de pirogenare, °C/min		
	1	2	80
PAA1	21,70	25,69	9,00
PAA2	20,50	25,04	7,00
PAA3	13,70	22,08	9,50
PAA4	21,60	-	-
R1	22,88	-	-
R2	21,66	-	-
R3	20,61	-	-
R4	21,21	-	-
R5	21,23	-	-
R6	21,88	-	-
R7	21,45	-	-
R8	21,92	-	-

Tabelul 4

CONȚINUTUL ÎN ELEMENTE ANORGANICE ȘI REZISTIVITATEA ELECTRICĂ ALE PIROCARBONILOR OBȚINUȚI

Simbol probă	Viteza de pirogenare °C/min	Rezistivitate electrică, ρ, Ω . m	Conținut în elemente, p.p.m:					
			Na+K	Fe	Ca	Cu	Cr	Mg
PAA1	1	1,30	15	3	3	2	2	1
	3	0,60	12	2	1	1	1	SLD
	80	0,80	30	15	5	5	4	4
PAA2	1	1,20	16	2	2	2	2	SLD
	3	0,70	10	2	SLD*	SLD	SLD	2
	80	0,70	25	10	3	3	2	2
PAA3	1	1,20	20	5	5	2	3	2
	3	0,90	15	3	2	2	2	1
	80	1,04	20	5	2	3	2	2
PAA4	1	1,10	16	5	3	2	2	2
R1	1	1,67	18	7	2	1	3	3
R2	1	1,15	20	7	5	3	2	1
R3	1	0,82	22	3	8	1	1	2
R4	1	1,17	18	7	8	1	2	3
R5	1	1,73	20	2	4	SLD	2	2
R6	1	1,80	22	2	3	2	3	1
R7	1	1,75	20	3	2	SLD	2	2
R8	1	1,78	18	8	2	2	1	2

* SLD - sub limita de dozare

În tabelul 3 se prezintă randamentul în pirocarbon în funcţie de viteza de pirogenare pentru polimerii studiaţi.

Se constată un maxim pentru randament la o viteză de pirogenare de 3°C/min şi valori mai mici pentru polimerul cu masă moleculară mai redusă. Nu se remarcă influenţa gradului de reticulare a polimerului asupra randamentului în pirocarbon.

În tabelul 4 se prezintă conţinutul în elemente anorganice şi rezistivitatea electrică a pirocarbonilor obţinuţi.

Creşterea conţinutului în Na+K s-ar datora concentrării acestor elemente în procesul de pirogenare sau impurificării pe parcurs.

Rezistivitatea pirocarbonilor obţinuţi din PAA este minimă la o viteză de pirogenare de 3°C/min, când, probabil, se formează o structură mai ordonată.

La grade mici de reticulare nu se constată o influenţă evidentă asupra rezistivităţii electrice, în timp ce la grade mari de reticulare se observă o uşoară creştere a acestei caracteristici.

Concluzii

Este posibilă obţinerea de pirocarboni de înaltă puritate din polimeri.

Randamentul maxim în pirocarbon şi rezistivitatea electrică minimă se obţin la o viteză de pirogenare de 3°C/min.

Gradul de reticulare a polimerului nu influenţează semnificativ randamentul în pirocarbon şi rezistivitatea electrică a produsului pirogenat.

Pirocarbonii de acest tip se pot forma şi la contactul dintre metalul topit turnat în forma impregnată cu polimer, asigurând o protecţie deosebită a piesei şi uşurând sablarea.

Bibliografie

1.MARS, J.T., Proc of the 5th Carbon Conference, Pergamon Press, 1962, p. 461
2. KLEIN, C.A., J. Sppl. Phys., **33**, nr. 11, 1962, p. 3343
3. KIRK - OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Int. Publ. N.Y., **1**, 1978
4. BARCA, F., CINCU, C. şi PARASCHIVESCU, G., Posibilităţi de utilizare a PAAH la obţinerea pirocarbonilor de înaltă puritate, Conferinţă de Chimie şi Inginerie Chimică, Bucureşti, 21-26 oct. 1991
5. DIMONIE, M., BOGHINA, C., CINCU, C. şi MARINESCU, N., Poliacrilamida, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976
6. CHIHARU, O., KENSUKE, K. şi TOSHO, Y., Rep. on Prog. in Polym. Phys. in Japan, **20**, 1977, p. 5

Intrat în redacţie: 1 IV 1993

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Produce și comercializează

"CHELSTOP"

loțiune hidroalcoolică pentru oprirea căderii părului, regenerarea și întreținerea lui.

Preparat natural obținut din numeroase plante, prin procedee moderne de extracție, chelstopul prezintă multiple avantaje:

- **asigură durabil oprirea căderii părului și revitalizarea lui;**
- **contribuie la igiena pielii capului;**
- **conferă părului un aspect plăcut, întreținând linia coafurii;**
- **este netoxic și nealergizant;**
- **are un miros natural proaspăt;**
- **este convenabil ca preț.**

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Gălbenelele (Calendula officinalis)

1. Principii active - proprietăți farmacologice

Originară din vestul Asiei, familia Asteraceae (Compositae), Calendula officinalis este răspândită mult în Europa, fiind cultivată atât pentru frumusețea florilor sale ornamentale, galben portocalii, cât și pentru virtuțile sale terapeutice. Specie anuală cu modeste cerințe pedoclimatice, denumite la noi și filimică, ochișele sau nocatele, pot fi cultivate în toate regiunile țării și nu trebuie să lipsească din nici o grădină, interes terapeutic prezentând nu numai florile și semințele ci și tulpinile și rădăcinile plantei.

Printre multiplele virtuți terapeutice se numără, de obicei, următoarele activități: antiinflamatoare, bactericidă, antivirală antihelmintică, antimicotică, diaforetică, depurativă, colagogă și coleretică, cicatrizantă hipocolesteralemiantă, de echilibrare endocrină, stimulatoare asupra creșterii părului și circulației sanguine, imunomodulatoare mai ales imunostimulatoare, antimutagenă [1-4].

Aceste proprietăți farmacologice determină utilizarea gălbenelelor în tratamentul a numeroase maladii printre care se menționează: hepatita virală, dischinezia biliară, ulcerul gastric și duodenal, dismenorea, enterocolită, hematuria, viroze și infecții bacteriene, parazitoze intestinale și micoze, ulcer varicos, flebita, hemoroizi.

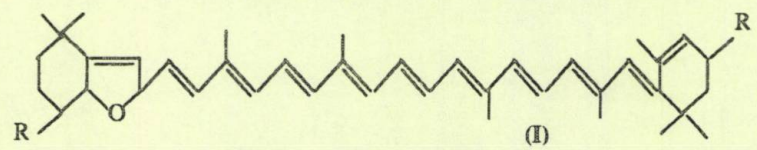
Gălbenelele sunt mult folosite pentru cicatrizarea rănilor greu vindecabile, chiar și a leziunilor de natură canceroasă.

Interesantele proprietăți terapeutice ale gălbenelelor sunt rezultatul complexei lor compoziții. Metode moderne de analiză, incluzând tehnici actuale de separare, cromatografie de strat subțire și de lichide de înaltă performanță [5-7] cuplate cu spectrometrie de masă, cromatografie de gaze cu derivatizare [8], contribuie la identificarea și determinarea cantitativă a principiilor active responsabile pentru activitățile terapeutice ale Calendulei.

Printre compușii mult discutați pentru activitatea lor bactericidă, antiparazitară și antimicotică se menționează de obicei flavonozidele (derivați hidroxilați ai 2 fenilbenzopironei eterificați cu resturi zaharice) existente în florile de Calendula. Cu prezența derivaților flaronici se corelează de obicei și acțiunea depurativă, coleretică, colagogă a preparatelor de calendula.

Derivații cu structură carotenoidică amoxantină, α,β și γ caroten, α criptoxantină, eloseantină, flavocrom, neoxantină prolicopină, rubioxantină, violaxantină zeaxantină, identificați în florile de calendula, justifică acțiunea curativă asupra rănilor greu vindecabile și asupra mucoaselor lezate, prin înrudire structurală cu vitamina A.

Flavocromul (I), flavoxantina, alături cu alți pigmenți carotenoidici



(I)

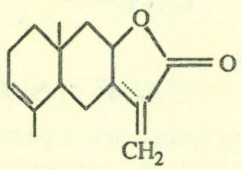
R = H Flavocrom
R = OH Flavoxantina

prezintă proprietăți reversoare, determinând readucerea celulelor imature, pornite spre multiplicare în bolile canceroase, la normal.

De aceea, acțiunea anticanceroasă a preparatelor de Calendula se poate explica și prin prezența derivaților carotenoidici.

Sunt, de asemenea, menționate în literatură, diferite saponine izolate din Calendula având acțiune antimicrobiană, antimutagenă și hipoglicemiantă [11,12].

Acțiunea imunomodulatoare a unor extracte de gălbenele se corelează uneori cu prezența alantolactonei (II), existentă și în rădăcinile de Echinacea, sau în pătlagină.



(II) Alantolactonă

Pentru același principiu activ s-au observat și activități antihelmintice, antibacteriene. coleretice și expectorante.

Au fost izolate, de asemenea, din gălbenele substanțe imunostimulatoare cu structură poliholozidică de arabinogalactani și ramnogalactani [13,14] constatându-se că acestea acționează atât imunopotentator (testul fagocitozei) cât și imunoadjuvant (testul stimulării limfocitelor B).

Derivații de cumarină cu acțiune anticoagulantă, determină utilizarea plantelor cu bune rezultate în cazul flebitelor, al ulcerelor varicoase și al altor boli legate de tulburări ale circulației sanguine.

Este, de asemenea, menționat în literatură efectul stimulator al gălbenelelor asupra creșterii părului, acesta fiind corelat cu prezența cefarantinei [15].

În extractele de Calendula s-au identificat, de asemenea, numeroși acizi organici, hidroxiacizi, acizi nesaturați oleic, oleanolic, miristic, lauric, margaric, care alături de aminoacizi și proteine, au o acțiune benefică asupra pielii și mucoaselor.

În preparatele de Calendula s-au mai identificat vitamine, C, E și o interesantă matrice de oligoelemente [1,4].

Liliana Manea

Bibliografie

1. KNEIP, S., Farmacia Verde Edinter. București, 1994
2. CIULEI, I., GRIGORESCU, E., STĂNCESCU, U., Plante medicinale - fitochimie și fitoterapie, vol. I, II, Ed. Medicală, București, 1993
3. TREBEN, M., Sănătate din farmacia Domnului, Hungarprint, Oradea, România, 1994
4. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, Farmacia din cămară F&Still Commerce, București, 1995
5. BOJOR, O., ALEXAN,M., Plantele medicinale izvor de sănătate, Ceres, București, 1991
6. PIETA, P., J. Chromatogr. **S93**, nr. 2, 1992, p. 101
7. TARGOVE, M., J. Chromatogr. Sci., **28**, nr. 10, 1990, p. 89
8. FAY, L., J. Chromatogr **S41**, nr. 2, 1991, p. 89
9. TARLE, D., Farm. Vestn (Ljubljana), **40**, nr. 2, 1990, p. 117
10. NEAMȚU, G., Pigmenți carotenoidici, vol. I-II, Cluj, 1986
11. ELIAS, R., Mutagenesis, **5**, nr. 4, 1990, p. 327
12. HATINGUAIS, P., Fr. Demande FR 254799/1986, Chem. Abstr., **107**, 83891 t
13. VARLIEN, I., Phytochemistry, **28**, nr. 9, 1989, p. 2379
14. WAGNER, M., Planta Medica, **55**, nr. 5, 1989, P. 452
15. SCHOSTAREZ, H., P.C.T. Int. Appl. W.O. 92.09259 iunie 1992, Chem. Abstr., **117**, 118211 g

DAN MANDALOPOL
IOAN ANGHELACHE

Performanţe ale combinaţiilor cu fosfor utilizate ca inhibitori la depunerea cocsului la piroliza fracţiunilor petroliere uşoare

C.Z.:66.092

The influence of Na_3PO_4 as a coke inhibitor during a naphtha pyrolysis has been investigated. Pyrolysis runs were conducted in an annular tubular reactor in the range temperature 1023-1073°K. Addition of Na_3PO_4 reduced the coke formation without affecting the products yields. A previously proposed model for coke inhibition, due to the formation of a passivating metal phosphorus complex, could correlate the data. Decoking occurred at a faster rate for the coke formed during pyrolysis of phosphorus containing naphtha than for phosphorus free of naphtha.

Piroliza naftei este întotdeauna însoţită de formarea de depuneri nedorite de cocs pe pereţii interiori ai reactorului. În timpul pirolizei, cocsul se formează atât în fază gazoasă, cât şi pe suprafaţa metalului. Acesta se poate forma prin trei mecanisme şi anume: reacţiile catalizate de metal, în care carburile metalice sunt compuşi intermediari, apoi cocsul necatalitic format din produşi grei şi, în fine, reacţii ale precursorilor mici cu radicali liberi pe suprafaţa cocsului.

Până în prezent s-a publicat destul de puţin referitor la tehnologiile de reducere a formării cocsului la piroliza benzinelor. Astfel, pe lângă procedeul cunoscut de presulfurizare se mai folosesc: aluminizări, manşoane de siliciu sau cadmiu şi plumb, filme din săruri mixte de clorură de sodiu şi potasiu, staniu şi aluminiu, stibiu şi germaniu. S-au făcut încercări, în ultimii ani, pe compuşi organici cu fosfor [1]. Pe lângă faptul că aceştia se sintetizează greu nu s-a lămurit, până în prezent, influenţa inhibitorului asupra vitezei de cocsare sau a vitezei de decocsare [2].

Scopul acestei lucrări este de a elucida aceste aspecte din punct de vedere cantitativ, propunându-se un nou inhibitor.

Partea experimentală

Instalaţia utilizată cuprinde următoarele părţi: alimentare, reacţie , separare şi dozare a cocsului (fig. 1) [3]. Reactorul este din W 1. 4571, lungimea sa este de 960 mm, raportul *de/di* = 18/14, raportul suprafaţă/volum = 2,85 cm^{-1}. S-a lucrat la două temperaturi, 750 şi 800°C, la cea de a doua temperatură, experienţele realizându-se la trei durate (30, 75 şi 120 min). Timpii de reacţie au fost: 0,08; 0,16 şi 0,3 s. Raportul abur/materie primă a fost 0,7 kg/kg. Caracteristicile materiei prime: densitate 700 kg/m^3, PONA: 70/0/19/11, sulf 6,76 ppm, curba de distilare STAS: ti = 49°C, t50% = 75,5°C; t_f =121°C. La 750°C s-a lucrat doar 30 min, debitele de materie primă fiind 2,5,7 ml/min la concentraţii de fosfor de 0, 100, 500 şi 1000 ppm. Dozările cocsului s-au făcut pe ascarit, comparându-se atât duratele, cât şi calitatea acestuia. S-au analizat cromatografic produsele obţinute.

Dr. ing. DAN MANDALOPOL, Universitatea "Ovidius", Constanţa; prof. dr. ing. IOAN ANGHELACHE, Universitatea din Piteşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

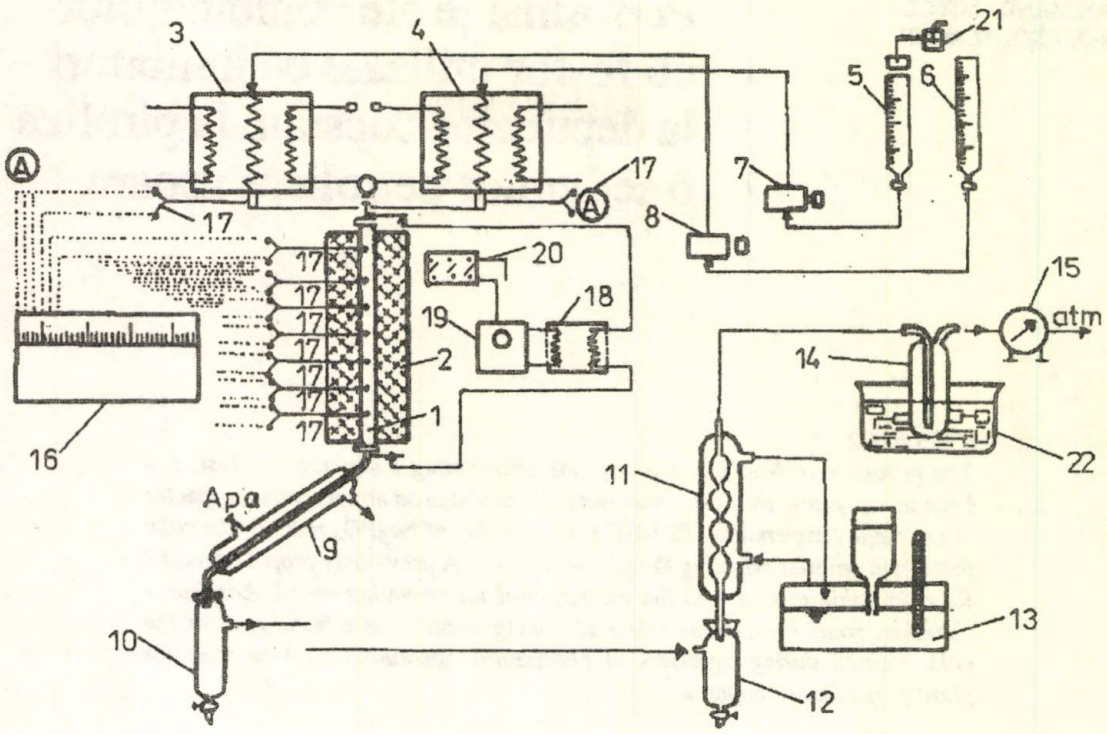


Fig. 1. Schema instalației micropilot de piroliză

1 - reactor; 2 - manta; 3 - preîncălzitor apă; 4 - preîncălzitor materie primă;
5 - biuretă alimentare materie primă; 6 - biuretă alimentare apă; 7 - pompă materie primă;
8 - pompă apă; 9 - refrigerent răcire treapta 1; 10 - vas colector treapta 1; 11 - răcitor treapta 2;
12 - vas colector treapta 2; 13 - ultratermostat răcire suplimentară; 14 - trapă răcire treapta 3;
15 - microcontor gaze; 16 - milivoltmetru înregistrator; 17 - termocupluri; 18 - transformator;
19 - autotransformator; 20 - tablou alimentare; 21 - închizător hidraulic; 22 - vas cu apă și gheață

Rezultate și discuții

În tabelul 1 se prezintă variația vitezei de cocsare.

S-au prezentat rezultatele doar pentru debitul de materie primă de 2 ml/min. Se observă că adăugarea de fosfor reduce viteza de formare a cocsului. Aceasta este inițial mare după care scade asimptotic.

Pentru aceeași temperatură și durată, viteza de cocsare scade cu creșterea concentrației în fosfor. Cu creșterea temperaturii și la aceeași durată, depunerile sunt mai mari, păstrând același cadru calitativ.

La aceeași temperatură, mărind durata, scad vitezele de depunere. În fine, cu scăderea timpului de contact scad depunerile de cocs.

Adiția de fosfor nu modifică bilanțul de materiale și nici compoziția produsului gazos și lichid.

Inițial, conținutul în CO este scăzut la adăugarea de fosfor, dar pe măsură ce cocsul se formează, fosfatul hidrolizând datorită aburului, ce se introduce în proces, se formează acid fosforic care la temperatura de proces este redus de cocsul depus, formându-se mult oxid de carbon iar fosforul rezultat formează cu nichelul care este responsabil de depunerea cocsului, un film laminar, conform reacțiilor:

$$Na_3PO_4 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3NaOH$$

$$2H_3PO_4 + 5C = 2P + 5CO + 3H_2O$$

Față de procedeul normal de presulfurizare, ținând cont că procesul se realizează la timpi comparabili cu cei industriali, adăugarea de sulf este mai eficientă la timpi mai mari de funcționare. Variația vitezei de depunere a cocsului este prezentată în figurile 2 și 3.

Tabelul 1

VARIAȚIA VITEZEI DE COCSARE LA ADĂUGAREA DE FOSFOR

Exp.	Temperatură, °C	Durata, min.	Concentrația P, ppm	Viteza de cocsare, $kg/m^2h \cdot 10^{-2}$
1	750	30	0	1,76
2	750	30	100	1,51
3	750	30	500	0,87
4	750	30	1000	0,42
5	800	30	0	2,559
6	800	30	100	2,007
7	800	30	500	1,66
8	800	30	1000	0,66
9	800	75	0	1,372
10	800	75	100	1,11
11	800	75	500	0,87
12	800	75	1000	0,58
13	800	120	0	1,279
14	800	120	100	1,00
15	800	120	500	0,74
16	800	120	1000	0,50

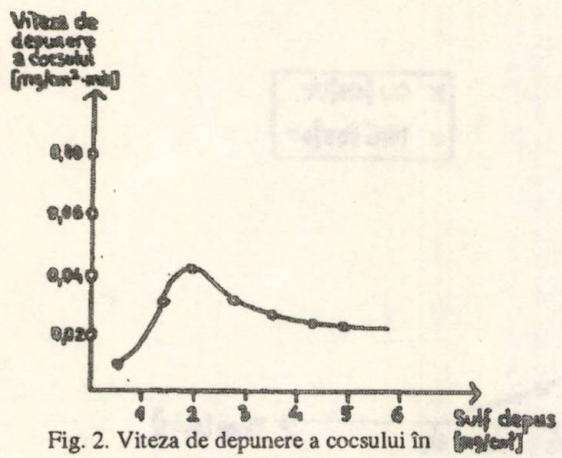


Fig. 2. Viteza de depunere a cocsului în funcție de sulful adăugat

Modelul de formare a cocsului depus respectă ecuația:

$$r_{ab} - r_a = (r_{ab} - r_{ap}) - 1/Kp\ (r_{ab} - r_a)P;$$

în care:

r_{ab} este viteza de cocsare a benzinei fără fosfor;

r_{ap} - viteza de cocsare pentru suprafața complet acoperită cu film metal-fosfor;

K_p - constanta de echilibru la formarea filmului metal - fosfor;

P - concentrația fosforului în ppm;

r_a - viteza de formare a cocsului.

Cu creșterea temperaturii, K_p scade, iar r_{ap} crește. K_p se determină din ecuația lui Ahrenius folosind energii de activare cuprinse între 90 și 280 MJ/kmol, din ecuația propusă determinându-se r_{ap}. Valorile rezultate sunt prezentate în tabelul 2.

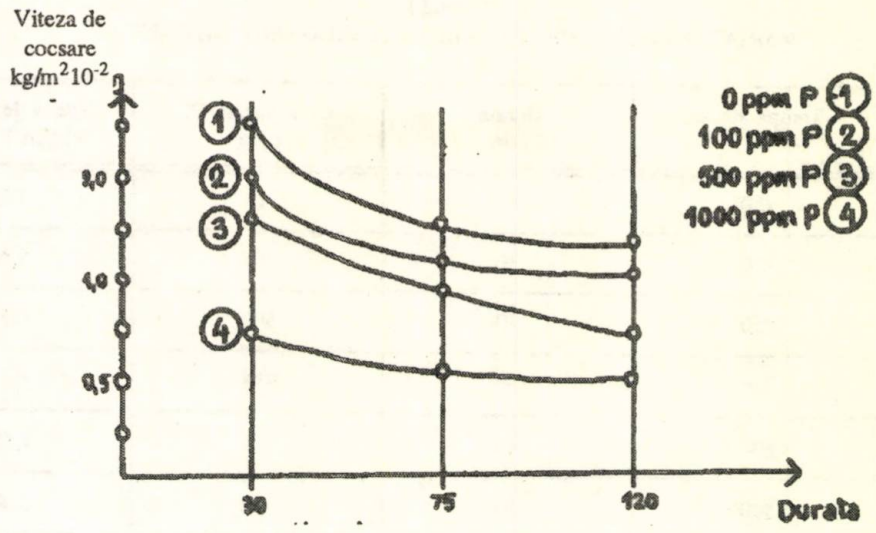


Fig. 3. Variația vitezei de cocsare cu timpul la 800°C și diverse adaosuri de fosfor

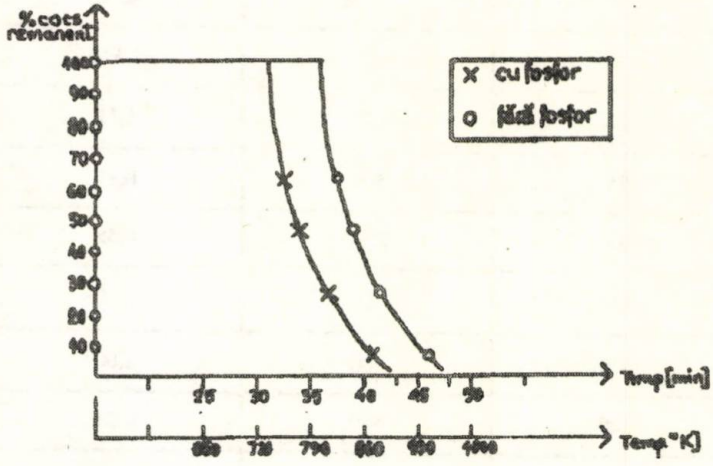


Fig. 4. Variația cocsului cu timpul de decocsare în condiții neizoterme

În prezența fosforului, decocsarea a început la 650°C și a durat 15 min, față de 850°C și 30 min, când nu s-a utilizat fosfor.

În figurile 4 și 5 sunt prezentate variația cantității de cocs îndepărtat în funcție de temperatură și timp.

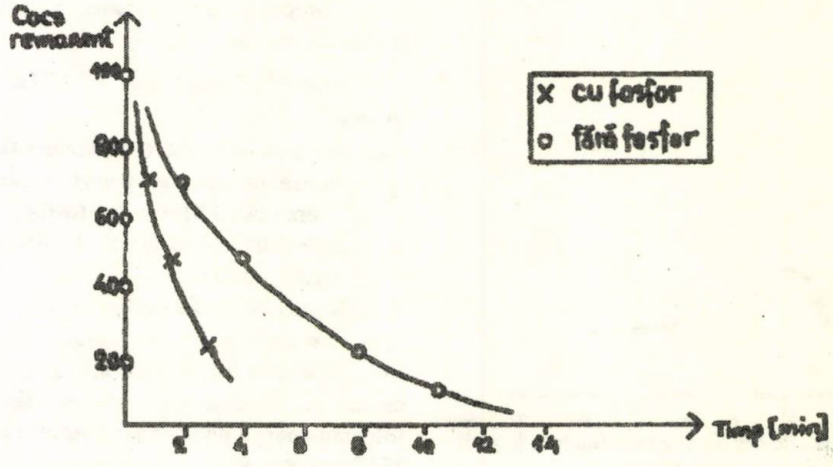


Fig. 5. Variația cocsului cu timpul la decocsare în condiții izoterme (t=500°C)

Tabelul 2
CORESPONDENȚA K_p CU r_{ap}

Temperatură, °C	K_p	r_{ap_2} kg/m²h.
750	3,52	3,2
800	3,21	5,34

Concluzii

Rezultatele acestui studiu arată că la piroliza benzinelor, viteza de depunere a cocsului poate fi considerabil redusă, adăugându-se fosfat de sodiu. Concentrația optimă a fosforului în condițiile de lucru alese este în jur de 1000 ppm, rezultatele fiind mai bune decât folosind mercaptani la aceiași timpi de funcționare.

Modelul ales este bine verificat de ecuația propusă. La piroliza benzinei, cocsul format în prezența fosforului se oxidează mai ușor probabil datorită efectului catalitic al fosforului asupra cocsului.

Bibliografie

1. VAISH, S. și KUNZRU, D., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, 1989, p. 1293
2. BAJUS, M., ș.a., Ind. Eng. Chem. Res., **20**, 1981, p. 741
3. MANDALOPOL, D. și ANGHELACHE, I., Compuși cu fosfor utilizați ca inhibitori ai formării cocsului la piroliza benzinelor, Analele Universității "OVIDIUS" Constanța, anul II, 1991, p. 84

Intrat în redacție: 12 VII 1995

manifestări științifice

Federația Europeană de Inginerie Chimică (European Federation of Chemical Engineering - EFCE) va organiza:

Al IV-lea Simpozion European de Inginerie Electrochimică
(4th European Symposium on Electrochemical Engineering)
28 - 30 August 1996, Praga, Cehia

Relații suplimentare se pot obține la: *Prof. I. Rousar*, University of Chemical Technology, Dept. of Inorganic Technology, Technicka 5, CZ - 166 28 Prague 6, fax +42 2 2431 10 82

IRINA NIŢĂ
IOANA ALEXANDRU

Unele aspecte privind reacţia de fotodimerizare a antracenului

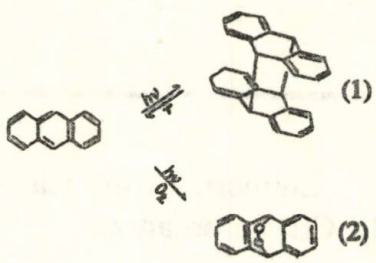
C.Z.:547.672.1

The reaction of anthracene photodimerization exposed to solar or ultraviolet iradiation is studied. The absorbtion spectrum shifting in several samples anthracene solution in isopropylic alchool, exposed to solar radiation, is presented. The variation in concentration of an anthracene solution, versus exposing time to solar and UV radiation, is determined. The influence of solvent type and photosenzitizer presence is pointed out.

Prin expunere la radiaţii luminoase există posibilitatea transformării unor molecule sau a modificării reactivităţii lor. Procesele fotochimice sunt de mai multe feluri [1]:

- fotodisocieri şi predisocieri care pot duce la formarea de radicali liberi;
- rearanjamente moleculare disociative sau nu, fragmentare în molecule mai simple sau izomerizare;
- procese bimoleculare, dintre care: fotodimerizări, fotoadiţii, fotoreduceri.

Condiţiile în care are loc reacţia fotochimică (o excitare directă sau fotosensibilizată, mediu inert sau oxigenat) provoacă apariţia de produşi diferiţi. De exemplu, în cazul antracenului, o iradiere (directă sau fotosensibilizată) în mediu inert duce la formarea diantracenului (1), [2], iar în mediu oxigenat duce la formarea unui peroxid transanular de antracen (II), care inhibă reacţia de fotodimerizare [3].



Fotodimerizarea antracenului a fost primul exemplu citat de conversie a energiei luminoase în energie de potenţial chimic [2]. Conversia şi stocarea energiei au loc pe de o parte prin distrugerea parţială a conjuncturii în ciclurile mediane, iar pe de altă parte prin realizarea unei structuri tensionate [4].

Scopul acestei lucrări este studiul reacţiei de fotodimerizare a antracenului la iradierea cu radiaţie concentrată solară sau ultravioletă.

Partea experimentală

Reactivii utilizaţi au fost: antracen, benzofenona, acetofenona, alcool isopropilic, benzen, toţi de calitate p.a.

Spectrele de absorbţie au fost determinate cu un spectrofotometru UV-VIZ SPECORD M-40 Carl - Zeiss Jena. Radiaţia solară globală a fost măsurată cu un solarimetru Kipp & Zonen.

Ing. IRINA NIŢĂ, chim. IOANA ALEXANDRU, Institutul de Cercetare şi Proiectare pentru Electrotehnică, Bucureşti

S-a preparat şi a fost supusă iradierii o soluţie de antracen ($1x10^{-4}$M) în alcool isopropilic sau benzen, în prezenţă de benzofenonă sau acetofenonă ca fotosensibilizatori. Soluţia a fost expusă iradierii într-un reactor fotochimic din sticlă (grosime perete 1,5 mm), amplasat în focarul unui captator solar cilindro-parabolic. În reactor a fost mediu inert (azot). Reactorul are pereţi dubli (răcire cu apă). Soluţiile au fost supuse iradierii folosind ca sursă de lumină soarele sau lămpi cu vapori de mercur. Urmărirea desfăşurării reacţiei fotochimice s-a făcut prin trasarea spectrului de absorbţie în UV a probelor prelevate din reactor în timpul iradierii.

Având în vedere că antracenul absoarbe numai la lungimi de undă în jur de 400 nm, iar fotodimerul absoarbe numai la lungimi de undă sub 300 nm [5], s-a ales ca bandă de absorbţie analitică banda de 356 nm, bandă specifică antracenului.

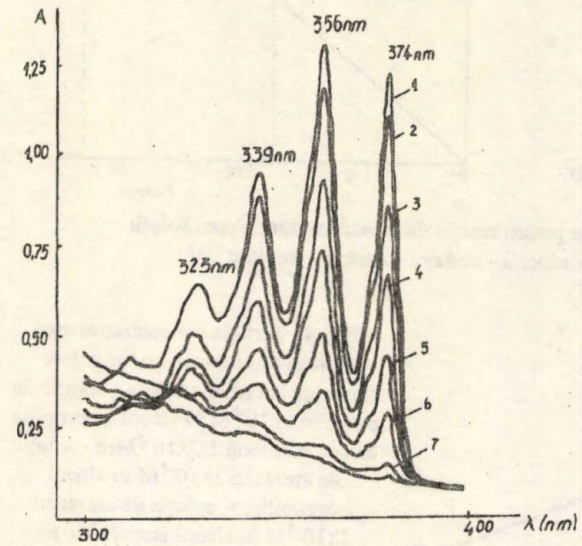


Fig. 1. Modificarea spectrului de absorbţie al unei soluţii de antracen $1x10^{-4}$M în alcool isopropilic expusă la radiaţii solare: timpi iradiere: *1*-0 min; *2*-10 min; *3*-15 min; *4*-25 min; *5*-50 min; *6*-60 min; *7*-80 min

Rezultate şi discuţii

Modificarea spectrului de absorbţie al unei soluţii de antracen $1x10^{-4}$ M în alcool isopropilic în prezenţă de benzofenona $1/2x10^{-4}$M ca fotosensibilizator, soluţie expusă la radiaţie solară concentrată, este prezentată în figura 1.

Radiaţia solară globală a avut valori în domeniul a 700 - 800 W/m^2, valori caracteristice pentru o zi senină de vară.

Din spectrul de absorbţie se observă scăderea considerabilă a intensităţii benzilor caracteristice antracenului (323 nm, 339 nm, 356 nm, 374 nm) în funcţie de timpul de expunere la soare. Aceeaşi caracteristică se manifestă şi în cazul iradierii probei cu radiaţie UV (lămpi cu vapori de mercur). În figura 2 este prezentată comparativ variaţia concentraţiei de antracen din soluţie, cu timpul de expunere la soare sau la radiaţii UV. Concentraţia de antracen din soluţie a fost determinată pe baza valorilor absorbantei din spectrele de absorbţie.

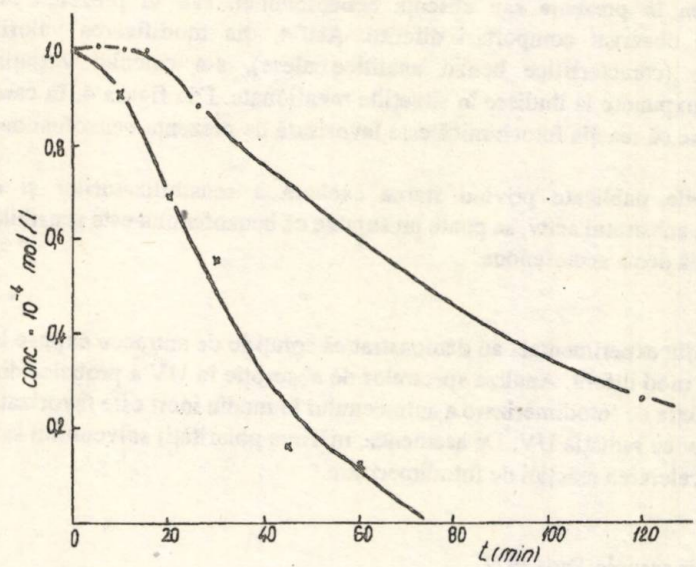


Fig. 2. Variaţia concentraţiei unei soluţii de antracen în alcool isopropilic, cu timpul de expunere la radiaţii solare sau UV

Se constată că procesul de fotodimerizare a antracenului este mai rapid în cazul iradierii cu radiaţie solară, decât în cazul radiaţiilor UV.

Au fost calculaţi, prin metoda grafică, timpii de înjumătăţire pentru cele două cazuri (fig. 3a,b): iradiere cu radiaţie solară sau UV. Valorile determinate au fost: $t^1_{1/2}$ = 30 min în cazul iradierii solare şi $t^2_{1/2}$ = 111 min, în cazul iradierii în ultraviolet.

O soluţie de antracen în doi solvenţi cu polaritate diferită: alcool isopropilic şi respectiv benzen, a fost expusă iradierii în UV. Determinările privind influenţa naturii solventului şi a fotosensibilizatorului s-au realizat folosind iradiere cu lămpi cu vapori de mercur, pentru ca intensitatea radiaţiei să fie aproximativ constantă.

In urma măsurătorilor spectrofotometrice, s-a constatat că reacţia de fotodimerizare este favorizată de solventul mai polar, respectiv de alcoolul isopropilic (fig. 4).

Se poate presupune că solventul polar favorizează scăderea emisiei de fluorescenţă în raport cu fotodimerizarea cu care aceasta este în competiţie.

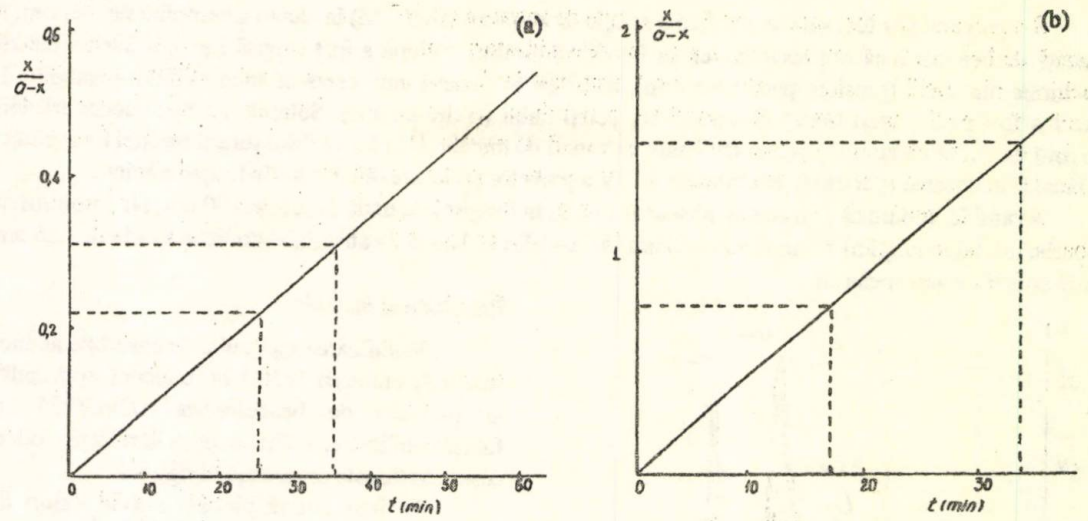


Fig. 3 Determinarea timpilor de înjumătățire pentru reacția de fotodimerizare a unei soluții de antracen $1x10^{-4}$ M în alcool isopropilic; *a* - iradiere solară; *b* - iradiere UV

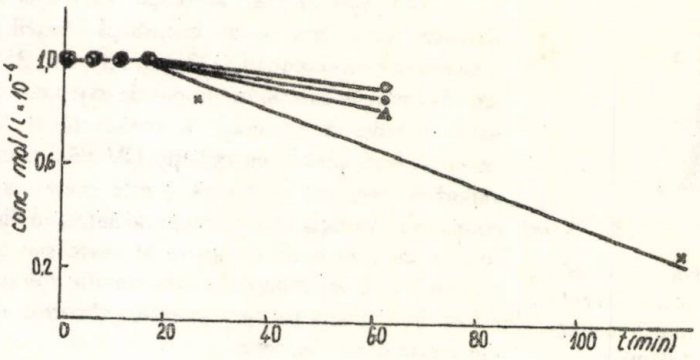


Fig. 4. Variația concentrației unei soluții de antracen cu timpul de expunere la radiație UV: x - soluție de antracen $1x10^{-4}$M în alcool isopropilic cu benzofenonă $1/2x10^{-4}$M;o - soluție de antracen $1x10^{-4}$M în alcool isopropilic; • - soluție de antracen $1x10^{-4}$M în alcool isopropilic cu acetofenona $1/2x10^{-4}$M; Δ - soluție de antracen $1x10^{-4}$M în benzen cu benzofenonă $1/2x10^{-4}$M

La iradierea soluției de antracen în prezența sau absența benzofenonei, sau în prezența de acetofenonă ca fotosensibilizator, s-au observat comportări diferite. Astfel, din modificarea valorii absorbanței din spectrul de absorbție (caracteristice benzii analitice alese), s-a calculat variația concentrației antracenului cu timpul de expunere la iradiere în situațiile menționate. Din figura 4, în care sunt prezentate rezultatele obținute, reiese că reacția fotochimică este favorizată de prezența benzofenonei ca fotosensibilizator.

Ținându-se seama și de lucrările publicate privind starea excitată a sensibilizatorilor și a transferului de energie de la aceștia către substratul activ, se poate presupune că benzofenona este sensibilă la un spectru mai larg de lungime de undă decât acetofenona.

Concluzii

Determinările efectuate în instalația experimentală au demonstrat că soluțiile de antracen expuse la soare sau la radiație UV se comportă în mod diferit. Analiza spectrelor de absorbție în UV a probelor din soluția iradiată, a dus la concluzia că reacția de fotodimerizare a antracenului în mediu inert este favorizată de iradierea cu radiație solară comparativ cu radiația UV. De asemenea, mărirea polarității solventului sau prezența fotosensibilizatorilor duc la accelerarea reacției de fotodimerizare.

Bibliografie

1. COURTOUT, P., Eléments de photochimie avancée, Paris 1972
2. WEIGERT, F., Chem. Abstr., **4**, 1910, p. 3170
3. HAMMOND, G.S., WYATT, P., DE BOER, C.D. ȘI TURRO, N.J., J. Am. Chem.Soc., **86**, 1964, p. 2532
4. ONCESCU, T. și IONESCU, G.S., Conversie fotochimică și stocare de energie solară, Ed. Academiei, RSR, București, 1985
5. JONES, G., THOMAS, H., REINHARDT, E. ȘI BERGMARK, W.R., Solar En., **20**, 1978, p. 241

Intrat în redacție: 21 VIII 1992

VALERIU JUMANCA

Studiul eliminărilor β din acetaldehidcianhidrină şi acetoncianhidrină

I. Consideraţii termodinamice privind mecanismele de reacţie stabilite

C.Z.:547.28

The paper deals with the theoretical aspects of the support reactivity in the case of β elimination reaction, according to E_β synchronous, unimolecular mechanisms and to E_1 asynchromous ones, established for acetone-cyan-alcohol and acetaldehyde-cyan-alcohol, based on the kinetic measurements done at pH ranging from strongly acid to strongly basic, in water and phosphoric acid. To this end, in the support restructuring process, an energetical point of view is formulated, the limit hypothetical stages, as well as the respective activation energies, the solutions being obtained by quantum mechanical calculations.

Date privind cinetica şi mecanismele de reacţie stabilite [1]

Descompunerea cianhidrinelor în derivaţi carbonilici şi acid cianhidric în medii neutre, acide şi slab bazice este o reacţie revesibilă, constanta de echilibru globală $K(=K_1K_2)$ oglindind influenţa factorilor structurali asupra poziţiei echilibrului:

$$H-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CN \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} (H^+) + O=C\langle + {}^-CN \qquad (1)$$

În medii puternic bazice ca urmare a vitezei mari de scindare alcalină a cianhidrinelor şi reactivităţii mari a produselor de reacţie, respectiv a reacţiilor succesive şi succesiv paralele de condensare aldolică, de hidroliză a cianurii de sodiu şi de polimerizare a acidului cianhidric, reacţia de eliminare este controlată termodinamic în timp relativ scurt.

În aceste condiţii, procedeul elaborat pentru controlul cinetic al reacţiei de eliminare, constă în expulzarea produşilor de eliminare din sistemul de reacţie prin conducerea reacţiei la temperaturi de peste 80°C şi în timp relativ scurt.

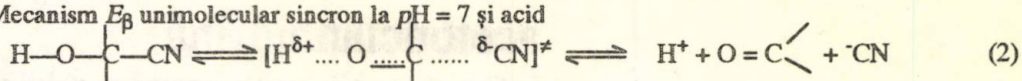
Pe baza măsurătorilor cinetice efectuate la *p*H între puternic acid şi puternic bazic în apă şi acid fosforic, s-au obţinut următoarele informaţii;

- în apă la *p*H=7, viteza de descompunere a acetoncianhidrinei este de circa două ori mai mare decât viteza de descompunere a acetaldehidcianhidrinei;
- la acidităţi moderate viteza de descompunere a acetoncianhidrinei descreşte cu scăderea *p*H (datorită vitezelor mici de reacţie la acetaldehidcianhidrină, în condiţii similare, nu s-au putut efectua măsurători);
- în acid fosforic de 85%, reacţia de descompunere a acetoncianhidrinei este de patru ori mai rapidă decât în acid fosforic de 42,5%;
- în acid fosforic de 85%, reacţia de descompunere a acetaldehidcianhidrinei este de 1,25 ori mai rapidă decât cea a acetoncianhidrinei;
- eliminarea în mediu bazic este de 255 de ori mai rapidă decât la *p*H=7, şi respectiv, în condiţii similare, eliminarea din acetaldehidcianhidrină este de circa 2,5 ori mai rapidă decât cea din acetoncianhidrină.

Dr. ing. VALERIU JUMANCA, Universitatea Bacău, Facultatea de Inginerie

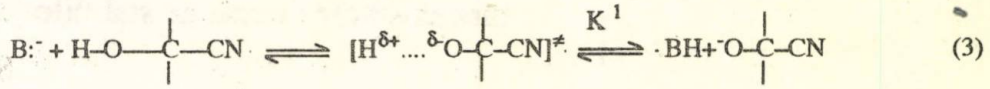
Pe baza ordinelor de reacție determinate, a diferențelor de viteză între viteza descompunerii acetoncianhidrinei și viteza descompunerii acetaldehidcianhidrinei, la diferite *p*H precum și a teoriilor moderne privind reacțiile de eliminare β [2,3] s-au stabilit următoarele mecanisme de reacție [1]:

a) Mecanism E_β unimolecular sincron la *p*H = 7 și acid

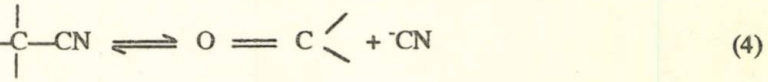


(2)

b) Mecanism asincron de tip *ElcB* în mediu bazic

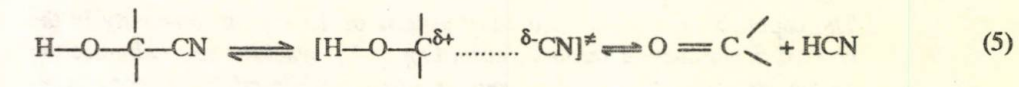


(3)



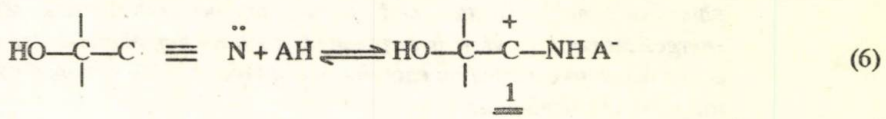
(4)

c) Mecanism asincron de tip *El*, în medii puternic acide

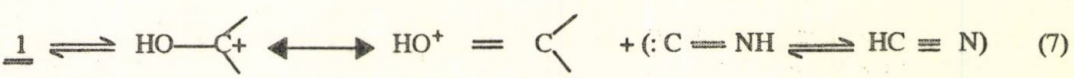


(5)

O aciditate crescândă a mediului de reacție, în cazul descompunerii cianhidrinelor, poate ușura expulzarea grupei fugace CN. Într-un caz extrem, efectul acidității poate fi redat prin reacțiile (6) și (7).



(6)

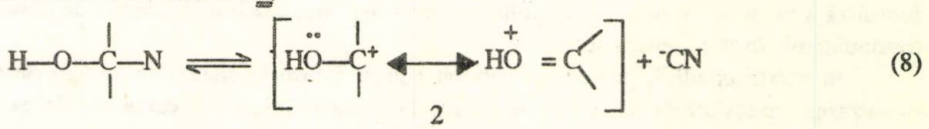


(7)

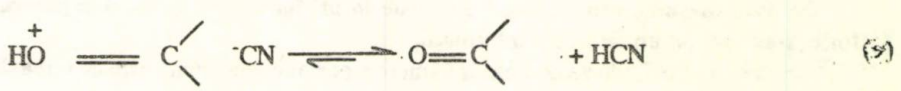
Reacțiile (6) și (7) în legătură și cu efectul de diminuare a polarizabilității legăturilor care difuzează sarcina în starea de tranziție, determinat de gruparea metil suplimentară la acetoncianhidrină față de acetaldehidcianhidrină, sunt în acord cu inversarea raportului vitezelor de eliminare din cele două cianhidrine în acid fosforic de 42,5% și 85%.

Considerații termodinamice privind mecanismele de reacție stabilite

În cazul descompunerii cianhidrinelor, mecanismele E_β și *El* implică heteroliza unei legături C - CN și respectiv stabilizarea ionului de carbeniu 2;



(8)



(9)

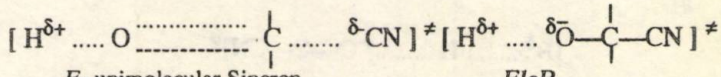
pereche de ioni

Stabilizarea ionului de carbeniu 2 prin conjugarea electronilor neparticipanți ai oxigenului cu orbitalul *p* vacant al intermediarului cationic și respectiv formarea derivatului carbonilic prin reacția (9) poate constitui, din punct de vedere termodinamic, un motor al reacției.

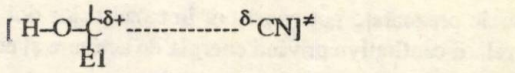
Este de așteptat ca acest efect să fie amplificat în cazul mecanismului de eliminare sincronă a grupelor H^+ și ^-CN.

După cum este cunoscut, ruperea concertantă a celor două legături [2] este intuită ca un proces în care inițial începe să se rupă una din legături, în acest caz H—O, polarizând atomul de oxigen, polarizare transmisibilă atomului de carbon vecin ale cărui legături vor fi, de asemenea, slăbite.

Înainte ca prima legătură, respectiv legătura H - O, să fie complet ruptă, începe să se rupă a doua legătură, respectiv legătura $C^{\delta+}$———$^{\delta-}CN$. Avându-se în vedere cele arătate, este de aşteptat ca odată cu scăderea *p*H în domeniul acid, să aibă loc o îngreunare a procesului de disociere a legăturii H-O şi, în consecinţă, o deplasare a geometriei stării de tranziţie E_β unimolecular sincron spre *E1cB* şi respectiv spre *E1* în acizi concentraţi:



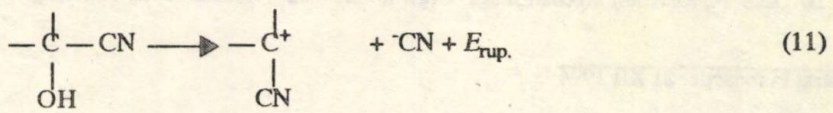
E_β unimolecular Sincron *E1cB*



E1 (10)

Inversarea raportului dintre vitezele reacţiilor de descompunere a acetoncianhidrinei şi acetaldehidcianhidrinei la *p*H alcalin şi respectiv la *pH* neutru şi acid, sugerează existenţa în paralel a mecanismului *E1cB* şi unimolecular sincron; *E1cB* preponderent la *p*H bazic, iar E_β unimolecular sincron preponderent la *p*H neutru şi acid. Tot în acest sens pledează şi alte considerente teoretice. Astfel, în cazul ionizării unimoleculare la acetoncianhidrină şi acetaldehidcianhidrină se pot admite din punct de vedere energetic, în procesul de restructurare a substratului, următoarele etape ipotetice limită:

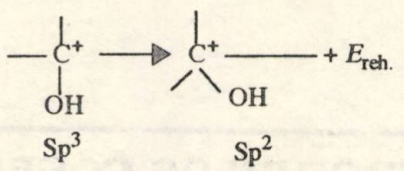
I. Ionizarea



(11)

E_{rup} este energia de rupere heterolitică a legăturii polarizate $C^{\delta+}$——$^{\delta-}CN$ dependentă de efectele electronice inductive şi respectiv de afinitatea pentru electroni a grupării nitrilice.

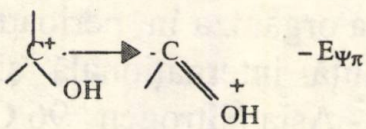
II. Rehibridizarea



(12)

$E_{reh.}$ - energia de rehibridizare

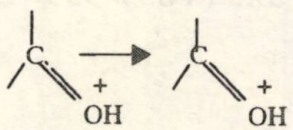
III. Formarea orbitalului π dublu ocupat



(13)

$E_{\Psi\pi}$ - energia orbitalului π ocupat cu doi electroni

IV. Expulzarea protonului



(14)

E_{exp} - energia de expulzare a protonului.

În acest caz, energia de activare a reacţiei de eliminare β, independentă de solvent, poate fi considerată în cazul mecanismului sincron, ca sumă a energiilor etapelor ipotetice limită I, II, III, IV (ecuaţia A) şi respectiv I, II, III (ecuaţia B) în cazul mecanismelor asincrone *E1* şi prin analogie *E1cB*.

$$E^{\neq} = E_{rup} + E_{reh} - E_{\Psi\pi} - E_{exp} \quad (A)$$

$$E^{\neq} = E_{rup} + E_{reh} - E_{\Psi\pi} \qquad (B)$$

Scăderea accentuată a energiei de activare în cazul mecanismului *E1cB* desfăşurat în mediu relativ puternic bazic, este determinată de disocierea legăturii H-O, facilitată în acest caz de asistenţa nucleofilului B^-;

$$[B^{\delta-} \ldots\ldots H \ldots\ldots {}^{\delta-}O{-}C{=}CN]^{\neq} \qquad (15)$$

Aspectele şi datele prezentate pot constitui, în cazul celor doi produşi discutaţi, elemente primare pentru stabilirea unor relaţii cantitative privind energia de activare şi energia de restructurare a substratului şi respectiv efectele de solvent.

Bibliografie

1. JUMANCA, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, 1979, p. 983
2. BADEA, F., Mecanisme de reacţie în chimia organică, Ed. II. Ed. Ştiinţifică, 1973, p. 284, 444, 452, 537
3. BADEA, F., Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, 1977, p. 515

Intrat în redacţie: 21 XII 1994

manifestări ştiinţifice

ASIA NITROGEN 96 CONFERENCE

British Sulphur va organiza în perioada 12 -16 februarie 1996 a doua conferinţă internaţională şi expoziţie privind îngrăşămintele cu azot - Asia Nitrogen ' 96 Conference.

Lucrările conferinţei vor avea loc la ***Pan Pacific Hotel, Singapore***, Marina Square, 7 Raffles Boulevard, Singapore 0103; Tel.: (+65) 336 8111, Fax: (+65) 339 1861, Telex: RS 38821 ppsh.

PAVEL PETROV
FLORIN - IOSIF VLAD
SOREL MUREŞAN
RADU VÂLCEANU

Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil

III. Sinteza β-(dialcoxifosfinil) propionitrilului

C.Z.:542.957

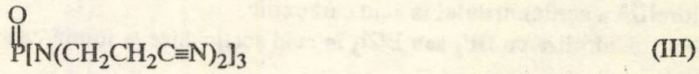
This paper presents a new method for producing some dialkylphosphonates with β-cyanoethyl traces, based on the nucleophile addition in the sodium methoxide basic catalysis of dialkylphosphite to acrylonitrile. Based on the results thus got, the possibility of nitrile group partial hydrolysis with formic acid, in the presence of hydrochloric acid, without, affecting the phosphate ester groups, was demonstrated.

Importanţa sinergismului dintre atomii de fosfor şi celelalte elemente active (azot, clor, fluor, sulf), ce intră în structura unor compuşi organofosforici ce pot influenţa procesele de oxidare şi proprietăţile aditive pentru carburanţi, lubrifianţi şi stabilizatori polimerice, a fost prezentată în lucrările [4,7].

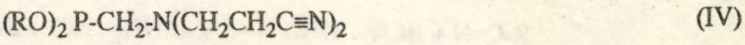
Pentru studiul efectului sinergetic dintre fosfor şi azot au fost sintetizaţi o serie de compuşi organofosforici care conţin elemente structurale de tip β-cianoetil, cu formulele generale I, II, III şi IV.

(I)

(II)

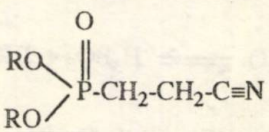


(III)



(IV)

În această lucrare este abordată a noua clasă de compuşi organofosforici cu proprietăţile mai sus amintite, care conţin elemente structurale de tip β-cianoetil, şi anume, dialcoxifosfinil - propionitril, reprezentat de formula V:



(V)

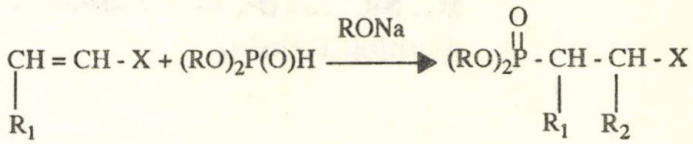
Interesul pentru această clasă de compuşi este determinat de prezenţa grupei nitril (-C≡N), un centru de reactivitate deosebită pentru reacţiile de adiţie. Deci, se poate aprecia că aceşti compuşi au o structură tipică de intermediari organici [3].

În lucrare vor fi prezentate şi rezultatele experimentale privind hidroliza parţială a grupării nitril.

Ing. PAVEL PETROV, Industria Textilă, Timişoara, Laboratorul Cercetare; ing. FLORIN IOSIF-VLAD; ing. SOREL MUREŞAN, Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială; prof. dr. ing. RADU VÂLCEANU, Centrul de Chimie Timişoara

Chimismul reacției de adiție a dialchilfosfiților la dubla legătură C=C

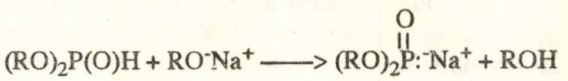
Dialchilfosfiții, în prezența catalizatorilor bazici, se adiționează ușor la dublele legături C=C din cetone nesaturate, esteri, amide și nitrili ai acizilor carboxilici nesaturați [1, 2], conform reacției:



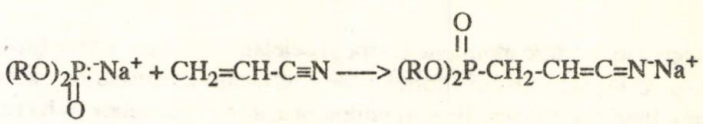
(1)

unde *X* poate fi: — C(=O) —, — COOR, — $CONH_2$, sau — C≡N

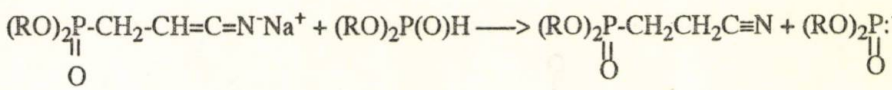
În cazul adiției dialchilfosfiților la acrilonitril, mecanismul decurge conform schemei de reacție (2-4) [1,2]:



(2)



(3)

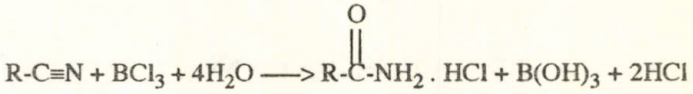


(4)

Chimismul reacției de hidroliză acidă a grupei nitril

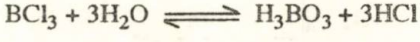
Reacția de hidroliză parțială în cataliza acidă (H_2SO_4), se desfășoară în condiții blânde de temperatură (20-40°C). În general, se preferă mediu de acid acetic diluat pentru a inhiba reacția de hidroliză a acrilonitrilului la acid carboxilic.

Hidroliza cu BF_3 sau BCl_3 în acid acetic duce la formarea amidelor conform reacției (6);

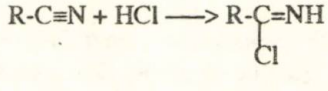


(6)

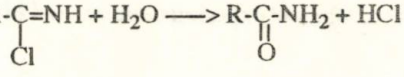
În prima fază are loc hidroliza BCl_3, conform ecuației (7), urmată de adiția HCl, conform ecuației (8) și hidroliza cloriminei, conform ecuației (9):



(7)



(8)



(9)

Hidroliza parțială a nitrililor cu acid formic

Reacția decurge în mediu de acid formic, condiții de reacție anhidre, prin barbotarea unui curent uscat de HCl gazos la temperatura de 30 - 100°C și presiune atmosferică, sau ușoară suprapresiune, rezultând cu randamente bune amida corespunzătoare [5]:

$$R\text{-}C{\equiv}N + H\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH_2 + CO \qquad (10)$$

Dacă în compusul β-cianoetilat există mai multe grupări nitril, conducând reacția la temperaturi joase (30°C), se pot obține și monoamidele corespunzătoare [6].

S-a realizat și un studiu experimental de urmărire a influenței diverșilor parametri asupra reacției de adiție a dimetilfosfitului la acrilonitril, în prezența catalitică a metoxidului de sodiu:

$$(CH_3O)_2P(O)H + H_2C{=}CH\text{-}C{\equiv}N \xrightarrow{HCl} \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!\overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - C{\equiv}N \qquad (11)$$

În partea a doua a studiului experimental sunt analizate condițiile de sinteză pentru reacția de hidroliză parțială a grupării nitril din β-(dimetoxi-fosfinil) - propionitrilului, conform ecuației (12):

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!\overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - C{\equiv}N + H\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OH \xrightarrow[-CO]{HCl} \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!\overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - NH_2 \qquad (12)$$

Partea experimentală

În sinteză s-a folosit o soluție toluenică de dimetilfosfit, așa cum rezultă din reacția dintre triclorura de fosfor cu metanol în mediu de toluen. Variația compoziției amestecului de reacție a fost urmărită prin metoda gaz-cromatografică. S-a folosit un cromatograf de gaz tip Carlo-Erba T dotat cu detector catarometric și echipat cu o coloană de sticlă cu lungimea 1-1,2 m și diametrul interior ϕ=4 mm. Drept fază staționară s-a utilizat dodecilftalat în concentrație 12% depus pe Chromosorb AW-DMCS de 60 - 80 mesh. Tehnica experimentală a fost cu gradient de temperatură: 110°C ——> (10°C/min.) ——> 175°C. Temperatura în coloană 110 - 175°C; temperatura detector 200°C; temperatura injector 170°C. Drept gaz purtător s-a folosit hidrogenul cu un debit de 90 ml/min.

Acrilonitrilul s-a utilizat în două sorturi de calitate: p.a. 99,9% (Reactivul București) și tehnic (Combinatul Chimic Pitești). Metoxidul de sodiu s-a utilizat sub formă de soluție metanolică de concentrație 22% (Întreprinderea Chimică Dudești - București).

Modul de lucru

Într-un balon de sticlă de 1 l cu patru gâturi prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare și refrigerent descendent se introduc 500 ml soluție toluenică de dimetilfosfit concentrație 1,7 mol/l și 2,21 moli acrilonitril de 99%. Masa de reacție se încălzește la 55-60°C. La această temperatură se începe adăugarea treptată, în picături, a soluției metanolice de metoxid de sodiu, concentrație 22%, astfel încât temperatura să nu depășească valoarea de 70°C. Pe seama căldurii degajate din reacție are loc distilarea metanolului și, de aceea, în tot acest timp se adaugă soluție metanolică de metoxid de sodiu până când nu se mai observă efect termic (volumul soluției metanolice de metoxid adăugată variază între 100-125 ml). Masa de reacție se menține sub agitare timp de 2 h în intervalul de temperatură 80-90°C. Produsul brut de reacție se distilează sub vid în vederea eliminării nereacționatelor și a unei părți a toluenului. Compoziția produsului de distilare a fost stabilită gaz-cromatografic, obținându-se următoarele rezultate:

toluen = 3,74%; dimetilfosfit = 19,24%; metanol 3,74%; β-(dimetoxifosfinil) propionitril 71,24%. Printr-o distilare suplimentară sub vid a produsului brut se obține β-(dimetoxifosfinil) propionitril cu un conținut de fosfor P_{exp} = 18,8% față de P_{calc} = 19,1% corespunzător formulei $C_5H_{10}NO_3P$.

Hidroliza parțială a β-(dimetoxifosfinil)propionitrilului

Într-un balon cu patru gâturi de 500 ml prevăzut cu agitator, barbotor de sticlă pentru introducerea acidului clorhidric (gaz), termometru, refrigerent ascendent (cu legătura la traseul de vid) se introduce o soluție toluenică de β-(dimetoxifosfinil) propionitril și acid formic soluție 98%, într-un raport molar de reacție 1:1. Peste amestecul de reacție rezultat se barbotează acid clorhidric gazos. Se menține masa de reacție sub agitare la temperatura de 30-35°C timp de 2 h, rezultând o suspensie care, după răcire, se filtrează. Se obține un precipitat alb care, după uscare, a fost analizat spectrofotometric IR și i s-a determinat conținutul procentual de fosfor.

Rezultatele obținute au indicat: P_{exp} = 15,2% față de P_{calc} = 15,4% corespunzător formulei $C_5H_{12}NO_4P$.

Rezultate și discuții

1. În reacția de adiție nucleofilă a dimetilfosfitului la acrilonitril, cu formarea β-(dimetoxifosfinil)-propionatului, conversia dimetilfosfitului depinde de raportul molar de reacție dimetilfosfit: acrilonitril. În acest sens s-a urmărit variația în timp a compoziției amestecului de reacție pentru diferite rapoarte molare de reacție dimetilfosfit:acrilonitril. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 1-3.

Tabelul 1

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI AMESTECULUI DE REACȚIE LA RAPORT MOLAR DMF:AN = 1:1

Timp, min	COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE REACȚIE				
	CH_3OH	AN	Toluen	DMF	$(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2C{\equiv}N$
0	22,41	20,63	17,97	38,97	-
15	22,66	10,95	32,01	28,91	4,88
30	20,35	11,37	31,44	36,41	9,93
40	22,37	6,18	28,76	21,09	21,25
50	22,00	1,38	28,00	7,85	21,80
60	24,80	0,80	27,70	8,14	36,67
după distil.	8,49	1,77	15,62	11,54	60,77

Tabelul 2

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI AMESTECULUI DE REACȚIE LA RAPORT MOLAR DMF : AN = 1:1,3

Timp, min	COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE REACȚIE				
	CH_3OH	AN	Toluen	DMF	$(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2C{\equiv}N$
0	17,05	22,68	27,68	32,69	-
20	22,30	23,15	19,54	33,23	1,78
45	22,60	21,53	21,59	30,51	3,77
65	21,79	21,79	23,69	27,90	4,81
după distil..	2,35		29,65	10,83	57,07

Tabelul 3

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI AMESTECULUI DE REACȚIE LA RAPORT MOLAR DMF : AN = 1 : 1,5

Timp, min	COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE REACȚIE				
	CH_3OH	AN	Toluen	DMF	$(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2C{\equiv}N$
0	16,15	13,74	29,82	40,29	-
46	22,61	26,42	21,91	27,30	1,71
91	27,76	24,73	20,76	22,60	4,13
100	35,60	18,79	22,47	10,41	15,00
120	15,99	8,54	15,34	22,56	37,54

2. Reacția de hidroliză parțială a grupării nitril (-C≡N) grefată pe un schelet fosfonat, condusă în condiții blânde de temperatură, decurge fără a afecta legăturile P-O-C ale grupării esterice.

3. Pentru hidroliza optimă a grupării nitril la gruparea amidică este suficientă utilizarea a 2 moli de acid formic la 1 mol nitril, excesul nereacționat de acid formic eliminându-se la sfârșitul reacției prin distilare sub vid.

Concluzii

Prin reacția de adiție a dimetilfosfitului la acrilonitril, la un raport molar 1:1, lucrând la temperatura de 55-60°C, în prezență de metoxid de sodiu, se asigură obținerea β-(dimetoxifosfinil)propionatului, care face parte din clasa compușilor organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. S-a demonstrat că gruparea nitril din elementul structural β-cianoetil poate fi transformată în gruparea amidică fără a fi efectuate grupările alcoxi ale fosfonatului.

Bibliografie

1. PUDOVNIC, A.N. și SUDAKOVA, T.M., Zh. Obsch. Khim., **36**, nr. 6, 1965, p. 1113
2. PUDOVNIC, A.N., ș.a., Akad. Nauk URSS, **73**, 1950, p. 327
3. ASHLEY, J.A. și BAILEY, B.E., Brevet Anglia, 1343022, 1974
4. PETROV, P., VLAD, F., MUREȘAN, S. și VÂLCEANU, R., Rev. Chim. (București), 1992, **46**, nr. 8, 1995, p. 730
5. BECKE, F. și POSLER, P., Brevet RFG 2029030, 1971
6. BECKE, F., FLEIG, H și POPLER, P., Liebigs An. Chem. **749**, 1971, p. 198
7. PETROV, P., VÂLCEANU, R., VLAD, F. și MUREȘAN, S., Rev. Chim. București, 1992, **46**, nr. 11, 1995, p. 977

Intrat în redacție: 17 II 1993

MARIA STANCA
ALEXANDRU POP

Studiul cinetic al schimbului ionic în sistemul Cu^{2+} zeolit natural

C.Z.:661.183.48

This paper presents the possibility of removing the copper ion contained in water, by using the vulcanic tuff of Mirşid, with a structure modified by chemical tratment.

Based on the experimental data obtained, the methematical relation between the copper quantity retained on the tuff mass unit and the copper ion concentration in the solution, at the equilibrium, were studied.

Una din problemele majore ale zilelor noastre o constituie poluarea mediului înconjurător - sol - apă - aer - cu diferiţi agenţi, care influenţează dezvoltarea florei şi faunei şi în final cu diverse repercursiuni asupra omului [1].

Dintre formulele de poluare ale apei şi solului, mai nocivă şi răspândită se dovedeşte a fi cea cu ioni ai metalelor grele (Cu, Zn, Pb, Cr, Mn) provenind dintr-o serie de activităţi industriale (metalurgie, chimie). Recuperarea acestora din apele industriale prin extracţie cu o serie de solvenţi organici selectivi a constituit obiectul multor cercetări [2-5]. Deoarece această metodă de separare a ionilor grei din apă nu rezolvă problema poluării s-au efectuat cercetări care au urmărit reţinerea acestor ioni cu zeoliţi sintetici sau naturali [6-9], când se ajunge până la concentraţii de 0-10 p.p.m. care sunt admise de normativele în vigoare.

În literatura de specialitate sunt prezentate rezultatele privind reţinerea cu tufuri vulcanice, în special a ionilor de NH_4^+ şi Cs^+ [10,12] dar sunt puţine referiri şi date [11] privind reţinerea ionilor de Cu^{2+}.

În cadrul acestei lucrări s-a efectuat un studiu cinetic privind schimbul ionic al Cu^{2+} pe un zeolit natural (tuf vulcanic de Mirşid). S-a urmărit influenţa pe care o are asupra vitezei globale a procesului, precum şi a capacităţii de schimb ionic, tratamentul chimic aplicat zeolitului natural, temperatura la care se realizează schimbul ionic şi *p*H.

Caracterizarea tufului vulcanic utilizat în reacţia de schimb ionic

Proprietăţile termodinamice, adsorbtive şi de schimb ionic ale zeoliţilor naturali sunt determinate atât de structura reţelei ce determină sistemul de canale ce-l străbate, precum şi de excesul de sarcină negativă datorat tetraedrilor de $[AlO_4]^{5-}$ care este compensat de cationii distribuiţi eterogen în reţea [12]. Ca urmare, cationii existenţi în reţeaua zeolitului vor fi de două feluri: a) cationi "localizaţi" legaţi în anumite poziţii prin forţe de natură electrostatică; b) cationi "liberi" hidrataţi, distribuiţi la întâmplare în cavităţile mari ale zeoliţilor [13]. Structurile zeolitice golite de apă şi chiar de cationii, pe care-i conţin, se pot reîncărca cu alţi cationi, dacă, canalele intercristaline sunt deschise şi astfel se explică funcţionarea ca schimbători de ioni anorganici ai zeoliţilor, inclusiv ai celor naturali.

Tuful vulcanic de Mirşid conţine predominant clinoptilolitul (aproximativ 70%), iar ca mineral însoţitor heulanditul. Clinoptilolitul prezintă un sistem bidimensional de canale intersectabile în care canalele principale sunt intersectate de canale mai mici. Diametrul efectiv al ferestrelor de acces în canale poate fi modificat prin tratarea cu acizi minerali, care vor elimina cationii şi impurităţile din canalele zeolitice, locul lor fiind luat de proton, care are un diametru mai mic. În acest fel creşte volumul golurilor din canale şi cavităţi, mărind capacitatea de adsorbţie.

Chim. MARIA STANCA, dr. chim. ALEXANDRU POP, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI MINERALOGICĂ A TUFULUI VULCANIC DE MIRȘID

Component vulcanic	%
SiO_2	68,12-70,06
Al_2O_3	11,7-12,62
Fe_2O_3	0,67-1,06
CaO	3,36-4,82
MgO	0,55-0,82
K_2O	2,20-3,52
NaO	0,40-0,60
TiO_2	0,18-0,24
Pierderi la calcinare	8,40-10,61
Clinoptilolit + heulandit	20-80
Sticlă vulcanică	10-64
Cuarț	2-5
Feldspați	2-4
Biotit	2-3
Limonit, gothit	0,5
Scladonit, clorit	1-2

Tabelul 2

CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC A TUFULUI VULCANIC DE MIRȘID

Nr. crt.	Temperatura, °C	*p*H	Concentrația soluției g Cu^{2+}/l	Capacitatea de schimb ionic mval Cu^{2+}/100 g tuf	
				zeolit netratat	zeolit tratat chimic
1.	20	7	3	36,5	58,75
2.	20	9	3	-	467,18
3.	30	7	3	36,5	61,52
4.	30	9	3	-	485,12
5.	50	7	3	36,5	65,32
6.	50	9	3	-	489,56

Deoarece atât proprietăţile termodinamice: entalpia ΔH^o, entalpia liberă ΔG^o şi entropia ΔS^o, cât şi cele de schimb ionic sunt determinate de structura reţelei şi de distribuţia sarcinilor nagative ALO_4^{5-}, aceste proprietăţi sunt specifice fiecărui zeolit, iar valorile numerice ale acestora se pot determina numai pe cale experimentală. Determinările experimentale s-au efectuat asupra tufului vulcanic de Mirşid a cărui compoziţie chimică şi mineralogică este redată în tabelul 1.

În determinările experimentale s-a utilizat tuf vulcanic cu granulaţie 0,25-0,313 mm. Acesta a fost tratat sub agitare, la temperatura de 20°C cu o soluţie 1M de acid clorhidric, în raport de volum tuf vulcanic: acid clorhidric 1:5 timp de o oră, după care s-a filtrat, spălat cu apă distilată până la *p*H=7 şi apoi s-a uscat în etuvă la temperatura de 105°C. Pentru determinarea capacităţii de schimb ionic a tufului vulcanic s-a lucrat cu tuf vulcanic tratat şi soluţie cu concentraţia 3 g Cu^{2+}/l în raport masic tuf: soluţie 1:5. Valorile obţinute sunt prezentate în tabelul 2.

Determinarea proprietăţilor termodinamice ale tufului vulcanic

În studiul termodinamic al procesului de schimb ionic se presupune următoarea formă generală a ecuaţiei de schimb:

$$Z_A B^{Z^+}_{[Z]} + Z_B A^{Z_A^+}_{[S]} \rightleftharpoons Z_A B^{Z_B^+}_{[S]} + Z_B A^{Z_A^+}_{[Z]}$$

în care: Z_A^+; Z_B^+ sunt sarcinile cationilor A,B

$[Z]$ - zeolit

$[S]$ - soluţie

Entalpia liberă standard G^o a procesului de schimb ionic se determină plecând de la relaţia de definiţie [13].

$$\Delta G^o = \frac{RT}{Z_A^+ \, Z_B^+} lnKa \qquad (1)$$

în care: Ka este constanta termodinamică de echilibru;

ΔG^o - entalpia liberă standard a reacţiei de schimb ionic.

După Sherry [15] entalpia liberă a reacţiei de schimb ionic este:

$$\Delta G^o = \Delta G_1 - \Delta G_2 \qquad (2)$$

în care: ΔG_1 reprezintă diferenţa dintre entalpiile libere ale cationilor A^+ şi B^+ în zeolit;

ΔG_2 - diferenţa dintre entalpiile libere ale cationilor A şi B în soluţie, respectiv, diferenţa dintre energiile libere de hidratare ale ionilor de schimb.

Dacă procesul de adsorbţie [15] este descris prin ecuaţia (3)

$$(S)^1 + m\,(SV)^s \rightleftharpoons (S)^s + m\,(SV)^1 \qquad (3)$$

atunci constanta de echilibru a procesului de adsorbiţie este dată de expresia:

$$K_{ads} = \frac{a_S^s \, (a_{SV}^1)^m}{a_S^1 \, (a_{SV}^s)^m} \qquad (4)$$

a este activitatea speciilor participante la echilibrul de adsorbţie.

Pentru sisteme ideale (soluţii diluate)

$$a_S^s = 1;\ a_{SV}^1 = 1;\ a_{SV}^s = 1$$

şi relaţia (4) devine:

$$K_{ads} = \frac{1}{a_S^1} = \frac{1}{C_{ech}} \qquad (5)$$

iar entalpia procesului este:

$$\Delta H^o = -R \frac{ln\,(K_{ads_2}/K_{ads1})}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \qquad (6)$$

respectiv:

$$\Delta H^o = -R\frac{\ln(C_{ech1}/C_{ech2})}{(1/T_2 - 1/T_1)} \quad (7)$$

Relaţia (7) permite determinarea experimentală a entalpiei zeolitului dacă se măsoară concentraţia la echilibru a ionului adsorbit (Cu^{2+}) la două temperaturi. Având în vedere ecuaţia reacţiei de schimb ionic:

$$Cu^{2+} + 2\,Z\text{–}H \rightleftharpoons Z_2 - Cu + 2H^+$$

entalpia liberă se calculează cu relaţia:

$$\Delta G^o = \frac{RT}{2}\ln\frac{1}{C_{ech}} \quad (8)$$

dacă se măsoară C_{ech} la o temperatură T.

Variaţia entropiei sistemului se calculează cu ajutorul relaţiei Gibbs-Helmholtz [16].

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (9)$$

Proprietăţile termodinamice ale zeolitului analizat au fost calculate cu ecuaţiile (1-8) pe baza concentraţiei soluţiei la echilibru determinată la 20°C şi 30°C. Valorile numerice obţinute sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE NUMERICE ALE PROPRIETĂŢILOR TERMODINAMICE

	H^o, kJ/mol	G^o, kJ/mol	S^o, J/mol
Tuf vulcanic tratat chimic	3,545	-7,032	+34,9

Aspecte cinetice privind procesul de schimb ionic

Procesul de schimb ionic dintre zeolit şi Cu^{2+} face parte din categoria proceselor tip: adsorbţie - reacţie chimică - desorbţie [17] şi poate fi reprezentat prin ecuaţia caracteristică (10).

$$[Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O + A_1'']_l + [Z\text{–}H + A_2'']_s \longrightarrow [SO_4^{2-} + H^+ + H_2O + A_1'']_l + [Z_2\text{–}Cu + A_2'']_s \quad (10)$$

Z - zeolit

A_1'', A_2'' - inerte,

care include următoarele procese de transformare de masă:

$$Cu_{[l]}^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{ads} \quad (11)$$

$$Cu^{2+} + 2Z - H \rightleftharpoons Z_2 - Cu + 2H^+ \quad (12)$$

$$H^+_{[ads]} \rightleftharpoons H^+_{[ads]} \quad (13)$$

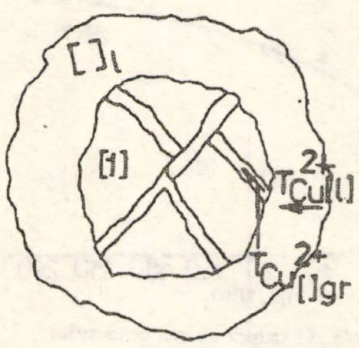


Fig. 1. Element macrostructural al masei de reacţie

Un element macrostructural al masei de reacţie este reprezentat în figura 1.

Pe baza elementului macrostructural al masei de reacţie, (fig. 1), se poate constata că procesul global este alcătuit din două tipuri de procese de masă:

- procese de transfer al Cu^{2+} prin faza fluidă şi prin porii zeolitului;
- procese de transformare de masă redate prin ecuaţiile (11-13).

În funcţie de condiţiile de lucru, oricare dintre procesele de transformare sau transfer de masă pot să devină determinante de viteză. Deoarece procesele de transformare de masă se petrec în porii zeolitului este foarte probabil ca acestea să fie determinante de viteză.Ecuaţia cinetică corespunzătoare acestui model macrocinetic este redată prin relaţia (14).

$$q_{Cu^{2+}} = -D_{Cu^{2+}} \frac{dC_{Cu^{2+}}}{dr} \tag{14}$$

Făcând apel la ecuaţia de bilanţ a componentului transferat;

$$q_{Cu^{2+}} = \frac{dn_{Cu^{2+}}}{Sd\tau} \tag{15}$$

în care: $S = 4\pi r^2$

$dn_{Cu}2+ = 1/2\ \rho^*4\pi r^2 dr$,

după integrare se obţine ecuaţia (16)

$$\tau = \frac{1}{6} \frac{\rho^* R^2}{D_{Cu^{2+}} + C_{Cu^{2+}}} 1 - 3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta) \tag{16}$$

care permite calculul timpului de contact τ pentru atingerea unei conversii η

ρ^* este densitatea molară, kmol/m^3;

R - raza granulei, m;

$D_{Cu}2+$ - coeficient de difuzie prin pori m^2/s;

$C_{Cu}2+$ - concentraţia Cu^{2+} în soluţie.

Studiul experimental

Pentru verificarea modelului propus, precum şi a modului în care *p*H soluţiei influenţează viteza procesului s-a efectuat un studiu experimental. S-a lucrat în regim izoterm la diferite temperaturi, la o turaţie a agitatorului mai mare de 400 rot/min., la care transferul de masă prin faza fluidă nu poate influenţa viteza globală a procesului. Soluţia utilizată a fost preparată în laborator prin dizolvarea $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în apă distilată. S-a lucrat cu o concentraţie de 3 g Cu^{2+}/l. Tuful vulcanic a fost tratat chimic aşa cum s-a indicat în prima parte a lucrării.

Evoluţia în timp a procesului s-a urmărit prin intermediul gradului de transformare η, a cărui valoare s-a determinat cunoscând concentraţia iniţială $C^o_{Cu}2+$ şi concentraţia $C_{Cu}2+$ la timpul τ. Determinarea concentraţiei ionilor de Cu^{2+} s-a făcut colorimetric, folosind un fotocolorimetru ϕEK - 56 π cu filtrul 8 la lungimea de undă $\lambda = 600 \pm 5$ nm.

Complexul de Cu^{2+} colorat a fost obţinut prin corectarea concentraţiei ionilor de hidroniu la *p*H=10 cu o soluţie tampon I. ($NH_3 + NH_4Cl$). În timpul procesului de schimb ionic, datorită punerii în libertate a H^+ *p*H soluţiei de Cu^{2+} a scăzut de la un *p*H iniţial de 7 la *p*H final de 6. Rezultatele experimentale privind influenţa temperaturii şi a *p*H soluţiei iniţiale asupra vitezei procesului sunt redate în figurile 2 şi 3.

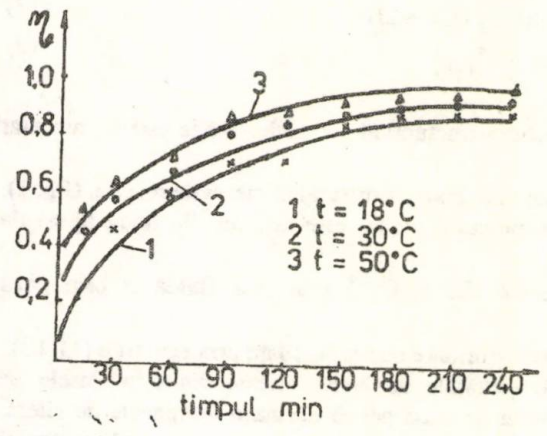


Fig. 2. Influenţa temperaturii asupra vitezei procesului

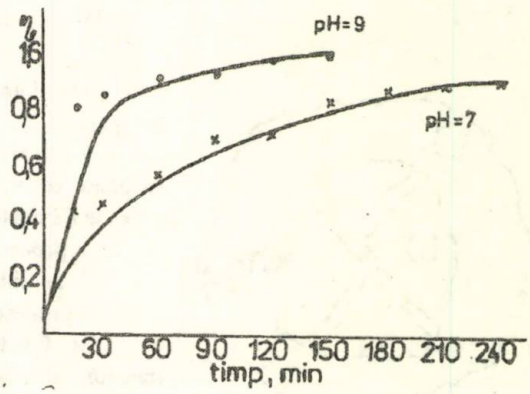


Fig. 3. Influenţa *p*H asupra vitezei procesului

Interpretarea rezultatelor

Luând energia de activare a procesului drept criteriu pentru aprecierea rolului pe care îl au procesele de transformare de masă s-a calculat energia de activare pentru fiecare caz în parte. În acest scop s-a considerat că reacţia de schimb ionic este de ordinul I. Pe baza datelor din tabelul 2 s-au făcut reprezentările - $\ln (1-\eta) = f(\tau)$ din figura 4, din pantele dreptelor obţinute s-au calculat constantele vitezei de reacţie din tabelul 4.

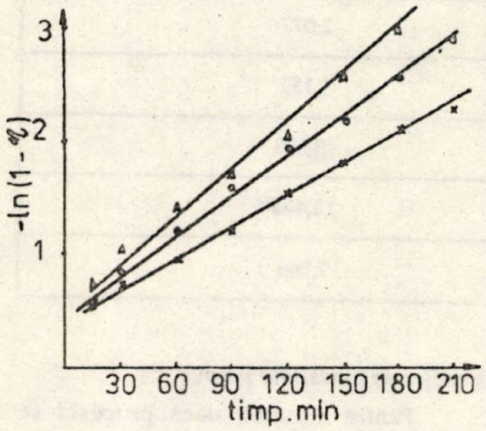


Fig. 4. Variaţia - $\ln (1-\eta) = f(\tau)$

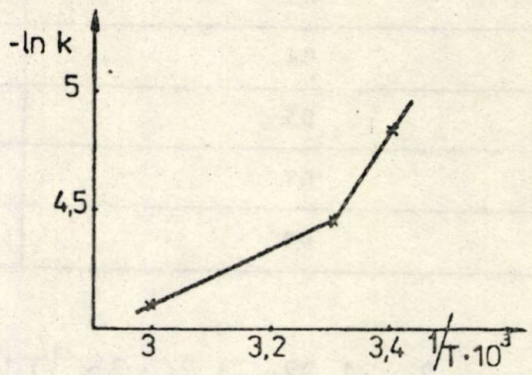


Fig. 5. Variaţia - $\ln k = f(1/T)$

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTEI VITEZEI DE REACŢIE

Temperatura, K	Constanta vitezei de reacţie k, min^{-1}	
	pH = 7	pH = 9
291	$9{,}52 \cdot 10^{-3}$	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$
303	$12{,}12 \cdot 10^{-3}$	-
323	$14{,}84 \cdot 10^{-3}$	-

Energia de activare Ea a procesului a fost determinată pe baza ecuaţiei lui Arrhenius. S-a reprezentat grafic $\ln k = f(1/T)$ (fig. 5), din pantele dreptelor s-a calculat energia de activare.

Diagrama Arrhenius prezintă o frântură, ceea ce înseamnă că procesul nu se desfăşoară după aceeaşi legitate pe întreg intervalul de temperatură studiat. La temperaturi scăzute 291-303 K valoarea de Ea = 19,78 kJ/mol, pentru energia de activare arată că procesul se poate desfăşura după un model combinat transfer - transformare de masă. La temperaturi mai mari de 303 K energia de activare are valori foarte mici Ea = 5,9 kJ/mol, ceea ce înseamnă că limitative sunt fenomenele de transfer de masă.

Pentru a verifica dacă procesul se desfăşoară pe toată durata lui după acelaşi mecanism macrocinetic, s-a efectuat calculul energiei de activare, după metoda secţiunilor orizontale.

După această metodă constanta vitezei de reacţie $ki = 1/\tau_i$ unde: τ_i este timpul de contact şi s-a reprezentat grafic $\ln k = f(1/T)$ la diferite conversii. S-au obţinut dreptele din figura 6 din pantele cărora s-au calculat energiile de activare. Valorile obţinute sunt prezentate în tabelul 5.

Analiza valorilor numerice prezentate în tabelul 5 arată că la începutul procesului energia de activare are valori foarte mici, ceea ce duce la concluzia că limitative sunt procesele de transfer. Pe măsură ce procesul avansează, scade pH soluţiei, reacţia de schimb ionic se desfăşoară mai greu, iar energiile de activare au valori mai mari. Este posibil ca spre sfârşit procesul să se desfăşoare după un model combinat transformare-transfer de masă.

Tabelul 5

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE LA DIFERITE CONVERSII

Conversia	Ea, kJ/mol
0,1	1,038
0,3	2,077
0,4	4,155
0,5	13,503
0,7	12,465
0,9	7,063

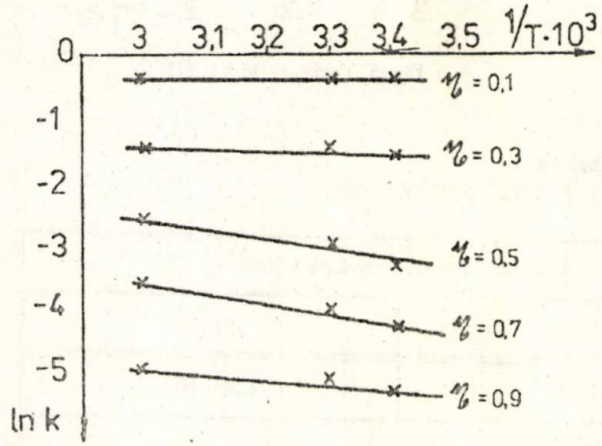


Fig. 6. Variația ln $k = f(1/T)$

Verificarea modelului propus

Pentru a stabili dacă procesul se desfășoară după modelul propus s-a verificat aceasta prin metoda integrală. În acest scop s-a plecat de la forma integrată a ecuației cinetice, relația (16), și cu ajutorul datelor experimentale din figurile 2, 3 se face reprezentarea grafică $[1-3\ (1-\eta)^{2/3} + 2\ (1-\eta) = f\ (\tau)$ și se obțin dreptele din figura 7.

Din panta dreptelor s-a calculat coeficientul de difuziune D, ale cărui valori sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

VALORILE COEFICIENȚILOR DE DIFUZIUNE

Intervalul de conversie			Coeficientul de difuziune D, m^2/s			
			*p*H=7			*p*H=9
			18°C	30°C	50°C	18°C
I	0	-0,7	$8,11 \cdot 10^{-6}$	$7,68 \cdot 10^{-6}$	$7,64 \cdot 10^{-6}$	
II	0,7	-0,9	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,12 \cdot 10^{-6}$

Se observă că în cazul determinărilor efectuate la un *p*H inițial al soluției *p*H=7 apar două domenii, ceea ce duce la concluzia că procesul nu are loc după același mecanism pe toată durata desfășurării lui. În intervalul $\eta = 0$ până la $\eta = 0,7$ și la valori mai mari ale *p*H soluției, viteza procesului de schimb ionic este mai mare, limitative fiind procesele de transfer. Acest lucru este confirmat atât de valoarea scăzută a energiei de activare pentru $\eta < 0,5$, cât și de valorile mici ale coeficienților de difuziune.

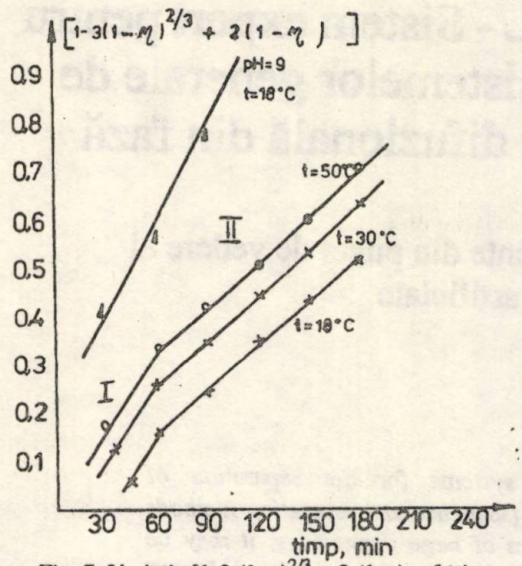


Fig. 7. Variația $[1-3\,(1-\eta)^{2/3} + 2\,(1-\eta) = f(\tau)$

Odată cu creșterea conversiei scade *p*H soluției, schimbul ionic decurge mai greu și reacția chimică devine limitativă de viteză, fapt confirmat de valorile mult mai mari ale coeficienților de difuziune la valori mari ale conversiei $\eta = 0,7\text{-}1$.

Dacă procesul de schimb ionic se realizează la un *p*H inițial al soluției mai mare *p*H = 9, viteza reacției de schimb ionic este mare, iar coeficientul de difuziune are valori mici. În aceste condiții procesul de schimb ionic este controlat de difuziunea prin pori.

Concluzii

1. S-a efectuat caracterizarea fizico-chimică a zeolitului natural de Mirșid, stabilindu-se condițiile în care capacitatea de schimb ionic a Cu^{2+} este maximă.

2. S-a efectuat un studiu cinetic care a urmărit influența temperaturii și a *p*H asupra vitezei procesului.

3. Pe baza rezultatelor experimentale s-a propus un model de desfășurare a procesului de schimb ionic.

4. Prin intermediul modelului propus s-au calculat coeficienții de difuziune a ionilor de Cu^{2+} prin pori. Valorile determinate sunt valabile numai la *p*H neutru sau alcalin.

5. Rezultatele obținute arată utilitatea folosirii tufului vulcanic de Mirșid la reținerea ionilor de Cu^{2+} din ape reziduale. Tuful vulcanic încărcat cu ioni de Cu^{2+} prezintă o colorație albastră și poate fi folosit și ca pigment pentru glazuri ceramice.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, N.N., Economia protecției mediului natural, Ed. Politică, București, 1976
2. VLĂDULESCU, M., VELEA, T. și CONSTANTINESCU, I., Bull. Inst. Polit. București, Seria Chimie-Metalurgie, XLH, nr. 1, 1980, p. 85
3. TOSHINARI, K. și TERUKATSU, M., Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**, nr. 1, 1981, p. 14
4. PIETROWICZ, J., BOGACKI, M. și WASYLKIEWICZ, S., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, 1989, p. 284
5. SCHADE, W., Chem. Techn., Leipzig, **31**, nr. 3, 1979, p. 31
6. BAILS, P. J., HANSON, C. și HUNGHIS, M.A., Chemical Engeng., **83**, nr. 2, 1976, p. 86
7. SEGĂRCEANU, T., CORNEA, A., VELEA, T. și VLĂDULESCU, M., Rev. Chim., (București), **29**, nr. 10, 1978, p. 970
8. MARCU, G., CRÎVEI, L. și PASCU, N., Rev. Chim. (București), **39**, nr. 6, 1988, p. 495
9. STIOCA, L., Rev. Chim., București, **39**, nr. 11, 1988, p. 947
10. PODE, R., BURTICĂ, G., PODE, V. și IOVI, A., Rev. Chim. (București), **42**, nr. 8-9, 1991, p. 416
11. BĂRBAT, A., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 2, 1984, p. 142
12. BARRER, R.M., Trans. Faraday Soc., **40**, 1994, p. 555
13. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BÂLBA, N., NAUM, N., VLĂDESCU, L., RUSSU, R. și VASILE, A., Site moleculare zeolitice, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986
14. SHERARY, H.S., Ion Exchange, Ed. J.A. Marinsky, II, New-York, 1969
15. BREZEANU, M. și SPACU, P., Chimia combinațiilor complexe, București, 1984
16. EVERETT, D.H., Progr. Colloid and Polymer Sci., **65**, 1978, p. 103
17. CALISTRU C. și LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. Didactică și Pegadogică, București, 1972

Intrat în redacție: 7 X 1993

ALEXANDRU IOSOF
DAN RUSU

EXSEPL - Sistem expert pentru sinteza sistemelor generale de separare difuzională din fază lichidă

I. Considerente din punct de vedere al inteligenţei artificiale

C.Z.: 62:66.066

The synthesis of diffusional general systems for the separation of multicomponent mixtures in liquid phase (sequence and separation methods determination) is a combinatorial problem of large dimensions; it may be solved by using expert knowledge of the field incorporated in an Expert System named EXSEPL.
The Artificial Intelligence concepts in EXSEPL, knowledge representation and system architecture based on blackboard model are described.

Inteligenţa artificială (*AI*) denumită şi inteligenţa calculatorului sau programarea euristică reprezintă o tehnologie de lucru, care are ca obiect elaborarea unor programe de calculator cu comportare inteligentă, adică simulează inteligenţa umană.

Este unanim acceptat faptul că *AI* este o parte a ştiinţei calculatoarelor şi după cum arăta Elaine Rich[1]: "este studiul a cum să faci calculatoarele să realizeze lucruri care pentru moment oamenii le fac mai bine". Astfel, în timp ce calculatoarele depăşesc oamenii în ceea ce priveşte: efectuarea calculelor numerice intensive, memorarea şi regăsirea eficientă a înregistrărilor mari de date şi executarea eficientă a operaţiilor repetitive, ele sunt inferioare în ceea ce priveşte răspunsul la situaţii foarte flexibile, înţelegerea sensului general al mesajelor ambigui sau contradictorii, recunoaşterea importanţei relative a diferitelor elemente într-o situaţie dată, găsirea similitudinilor în faţa diferenţelor aparente şi trasarea distincţiilor în faţa similitudinilor diverselor situaţii; toate acestea sunt considerate ca manifestări ale inteligenţei umane şi reprezintă subiecte de studiu în domeniul *AI* [2].

Ca rezultat al eforturilor de cercetare în domeniul AI au fost elaborate programe de calculator care rezolvă aceleaşi probleme care sunt rezolvate si de oameni, cu gradul de robusteţe şi de flexibilitate al acestora şi care utilizează prelucrarea simbolică, modelele noi de reprezentare a cunoaşterii şi paradigme verificate de rezolvare a problemelor, ca de exemplu: diagnoza, planificarea, proiectarea.

Domeniile de aplicaţie *AI* cuprind domenii de o deosebită importanţă ale lumii reale, cum ar fi: prelucrarea limbajului natural, căutarea euristică a soluţiilor problemelor, recunoaşterea formelor şi vederea pe calculator, teoria învăţării, logica, robotica, precum şi sistemele expert, care reprezintă, pe plan mondial, produsele comerciale cele mai viabile.

Sistemele expert au două atribute principale: primul, permite introducerea informaţiei experte despre un domeniu într-o bază de cunoştinţe şi al doilea permite interogarea acestei baze de cunoştinţe prin intermediul unui sistem de inferenţă, sistemul în totalitate acţionând ca un expert uman în domeniu.

Experienţa şi posibilităţile de raţionament ale experţilor umani sunt reprezentate, adeseori, de reguli empirice, acumulate şi verificate în timp de experienţa acestora, denumite în limbajul AI ca reguli euristice; acestea alcătuiesc, în principal, baza de cunoştinţe a sistemului expert.

Un mod nou de abordare a reprezentării cunoaşterii într-o problemă de *AI* îl reprezintă reţelele neuronale artificiale (ANN). Modelele ANN prezintă comportarea pe bază de reguli a sistemelor expert, fără a conţine însă reprezentări explicite ale regulilor; se utilizează elemente de procesare foarte simple,

Ing.ALEXANDRU IOSOF, dr.ing. DAN RUSU, Software ITC S.A. Bucureşti

asemănătoare neuronilor din creierul uman, care interacţionează local printr-un set de conexiuni ponderate unidirecţionale. Cunoaşterea este reprezentată intern prin valorile ponderilor şi topologia conexiunilor. Învăţarea reţelei implică modificarea ponderilor conexiunilor. Aceste reţele pot învăţa şi se pot autoadapta la intrări de proces reale, permiţând reprezentarea proceselor complexe, care sunt dificil de modelat fie prin modelele tradiţionale, fie prin Sistemele expert pe bază de cunoaştere explicită.

Sistemele expert se aplică pe plan mondial cu rezultate bune în diferite domenii de activitate ca: chimie (proiectare, cercetare, industrie), electronică, geologie, medicină, ştiinţe militare, matematică, sisteme de calcul, tehnologie spaţială.

Părţile componente(subsistemele) unui Sistem expert prezentate în literatura de specialitate [3] sunt următoarele:

a. Baza de cunoştinţe, care poate fi extinsă şi corectată cu ajutorul componentei de Achiziţie a cunoştinţelor, conţine cunoaşterea domeniului;

b. Sistemul de inferenţă reprezintă metodologia de rezolvare şi lucrează cu baza de cunoştinţe şi cu cunoaşterea specifică problemei particulare date;

c. Cunoaşterea specifică problemei, conţine toate faptele şi datele necesare rezolvării problemei particulare date;

d. Componenta explicativă, care permite sistemului, împreună cu Interfaţa utilizator (sistemul de intrare-ieşire) să prezinte utilizatorului, într-o formă uşor accesibilă, modul în care s-a ajuns la soluţia propusă.

Sisteme expert în proiectare

Proiectarea reprezintă o activitate complexă şi pentru a o caracteriza trebuie avut în vedere felul în care proiectarea este realizată de către proiectanţii cu experienţă, încercând să se înţeleagă modul în care ei rezolvă problemele de proiectare.

Un mod raţional de utilizare a calculatoarelor în proiectare constă în implementarea modelelor de realizare a proiectelor de către proiectanţii experimentaţi, utilizând aceleaşi informaţii într-un mod similar; în acest fel, modelele computerizate ale proiectării pot contribui atât la o înţelegere mai bună, cât şi la o îmbunătăţire a procesului de proiectare, conducând la elaborarea unor sisteme expert pentru proiectare.

Proiectarea cu ajutorul calculatorului (*CAD*) s-a axat până în prezent în principal, pe crearea unor modele bine definite într-un cadru matematic, lăsând părţile de proiectare care nu sunt descrise prin metode cantitative la latitudinea proiectantului uman. Apare o concepţie nouă a proiectării cu ajutorul calculatorului, concepţie în care calculatorul manipulează şi aspectele calitative ale proiectării ducând la abordarea cu ajutorul Sistemelor expert.

Elaborarea unor astfel de sisteme expert va face obiectul eforturilor de cercetare pe plan mondial şi de acum înainte, întrucât strategiile utilizate de proiectanţii umani sunt încă puţin înţelese [4]. Sistemele expert vor fi create întrucât ele pot prelucra informaţii calitative, euristice şi cauzale, care apar din abundenţă în problemele de proiectare.

În literatura de specialitate sunt descrise unele sisteme expert în domeniul ingineriei chimice, după cum urmează:

- CONPHYDE, sistem expert pentru alegerea modelului termodinamic corespunzător şi evaluarea proprietăţilor fizice în calcule de echilibru lichid-vapori [5];
- DECADE, sistem expert hibrid pentru alegerea catalizatorului pentru o reacţie specificată [6];
- REACT, sistem expert care generează căi de sinteză pentru substanţe chimice industriale [5];
- REKPERT, sistem expert pentru alegerea celei mai bune scheme tehnologice, dintr-o multitudine de soluţii posibile pentru o problemă de rectificare multicomponentă [7];
- PROSPERT, sistem expert pentru alegerea celei mai bune scheme tehnologice pentru procesele generale de separare [3];
- SOLPERT, sistem expert pentru alegerea unui solvent sau, mai general, a unei substanţe auxiliare de separare [3].

Identifiarea problemei şi a domeniului de analiză

Consideraţii generale

Una dintre cele mai dificile probleme ale ingineriei chimice, recunoscută astfel pe plan mondial, a cărei rezolvare este facilitată de utilizarea calculatoarelor electronice, o constituie generarea schemelor tehnologice ale proceselor, adică sinteza proceselor cu ajutorul calculatorului.

Primii cercetători în acest domeniu au încercat să extindă conceptul de optimizare pentru a construi structuri ale proceselor prin introducerea variabilelor structurale sau să aplice rezultatele cercetărilor din

acea perioadă în domeniul inteligenţei artificiale pentru a rezolva problemele combinatorii asociate sintezei proceselor.

Criza generală a energiei de la începutul anilor '70 a stimulat cercetarea în domeniul utilizării eficiente a energiei şi anume a sintezei reţelelor de schimbătoare de căldură şi a sintezei proceselor de separare, în special a distilării (rectificării), secvenţe cu sau fără integrarea energiei, obţinându-se instrumente de lucru utile în domeniul conservării energiei.

Sistemele de proces moderne, în cea mai mare parte, sunt sisteme complexe, conţinând un număr mare de subsisteme. Dificultatea principală în sinteza structurii procesului este aceea că există un număr foarte mare de aranjamente ale echipamentelor şi că o examinare a fiecăreia dintre acestea, chiar utilizând un calculator electronic, nu este posibilă.

De exemplu, pentru un amestec de alimentare format din şapte componenţi, numărul de scheme de distilare diferite pentru obţinerea produselor formate dintr-un singur component este de 132. Luând în considerare, de exemplu, 10 tipuri diferite de procese de separare posibile, numărul de secvenţe diferite creşte la 132 000 000. Aplicarea tehnicilor de optimizare convenţionale, care manipulează variabile discrete (reprezentând legăturile dintre utilaje) este în general limitată la probleme de dimensiuni mici.

Pentru a putea fi abordată, problema generală a sintezei întregului proces se descompune în mai multe subprobleme, fiecare prezentând aspecte specifice: sinteza căilor de reacţie, a sistemelor de separare a reţelelor de schimbătoare de căldură, a reţelelor de transfer de energie, a secvenţelor de separare cu integrarea energiei, a reţelelor de reactoare.

Problemele de sinteză (proiectarea schemei optime) a sistemelor de proces sunt probleme cobinatorii de dimensiuni mari, care necesită tehnici speciale de rezolvare.

Situaţia pe plan mondial în domeniul sintezei sistemelor de separare în ingineria chimică

În ultimii ani a fost depus un efort considerabil pentru elaborarea unor metode sistematice de determinare a secvenţei coloanelor de distilare. Au fost utilizate metode euristice ordonate, metode evolutive şi algoritmice [8]. Aceste metode nu necesită cunoaşterea expertă de proiectare şi, în general, prezintă dezavantaje ca: posibilitatea apariţiei unor soluţii eronate din cauza ponderării subiective a regulilor în conflict (în cazul primei metode), sau sunt laborioase şi necesită un efort mare de calcul (în cazul metodelor a doua şi a treia).

Sinteza sistemelor de coloane de distilare utilizând metode de căutare neinformată, reguli euristice şi funcţii de evaluare de natură termodinamică sunt descrise în referinţele bibliografice[9-12].

H.H. Erdmann şi colaboratorii [7] au elaborat un sistem expert de proiectare denumit REKPERT pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente pe baza unor modele calitative ale cunoaşterii domeniului.

Deşi procesul de distilare reprezintă baza separărilor industriale, există multe situaţii în care sunt de preferat alte metode de separare; problema industrială mai generală a sintezei proceselor de separare, utilizând metode de separare diferite, reprezintă o problemă care necesită cunoaşterea intensivă a domeniului şi căreia i s-a dat puţină atenţie în literatura de specialitate.

H.H. Erdmann şi colaboratorii [3] descriu un sistem expert denumit PROSPERT, elaborat la Universitatea din Dortmund-Germania, pentru sinteza proceselor de separare utilizând modelele calitative ale cunoaşterii domeniului.

În referinţa bibliografică [13] se descrie un sistem expert (pe bază de cunoaştere) denumit SSAD, orientat pe taskuri, utilizat pentru alegerea metodei de separare şi a secvenţei optime a acestora pentru separarea amestecurilor lichide multicomponente. Cunoaşterea expertă de proiectare este organizată într-un sistem structurat denumit "Ierarhia sintezei separărilor", care împarte problema de sinteză generală a separărilor în subprobleme sau taskuri care pot fi rezolvate independent. Fiecare task constă dintr-o serie de reguli euristice care iau în considerare proprietăţi ale componenţilor puri şi caracteristicile procesului.

Formulare problemei de sinteză a proceselor de separare a amestecurilor multicomponente lichide

Problema de sinteză a proceselor de separare a amestecurilor multicomponente lichide se poate enunţa astfel [13]:

Se specifică:

a - un amestec lichid N-component;

b - date de proprietăţi fizice ale amestecului;

c - produsele dorite;

d - o listă de tehnici de separare pontenţiale.

Se cere să se determine metodele şi secvenţele de separare care:

a) produc produsele dorite cu puritățile dorite;

b) au ca rezultat costuri de separare minime;

c) au ca rezultat un număr limitat de scheme fezabile ale procesului.

Thompson şi King[14] indică o relaţie care leagă numărul de componenţi N de separat prin M metode de separare diferite de numărul secvenţelor posibile, S:

$$S = \frac{[2(N-1)]!}{N!\,(N-1)!} M^{N-1} \qquad (1)$$

De exemplu, pentru un amestec de alimentare de şase componenţi, utilizând 10 metode de separare potenţiale, sunt posibile 4 200 000 de secvenţe de separare.

Sistemul expert elaborat este denumit EXSEPL (sistem EXpert pentru sinteza SEParărilor în faza Lichidă).

Au fost luate în considerare următoarele opt metode de separare potenţiale: distilarea (rectificarea) convenţională, distilarea azeotropă/extractivă, extracţia lichid-lichid, striparea, adsorbţia, separarea prin membrane permeabile şi cristalizarea.

În plus, între metodele de separare luate în considerare mai apar: adsorbţia pe site moleculare şi distilarea convenţională în două coloane, schemă de separare pentru azeotropi a căror compoziţie este sensibilă la presiune, schemă de separare definită în [15] şi [16].

Reprezentarea cunoaşterii în EXSEPL

Are ca obiect crearea bazei de cunoştinţe similară bazei de date din aplicaţiile numerice tradiţionale.

Baza de cunoştinţe poate fi considerată ca descrierea spaţiului problemei, a proprietăţilor şi a legilor lui interne [17].

Cunoaşterea poate avea diferite forme: poate fi formalizată sau neformalizată, sigură sau incertă, înrudită sau nu şi poate fi găsită ca: formule de calcul, tabele, enunţuri, strategii tradiţionale sau incluse în metodologii de lucru. Când cunoaşterea existentă urmează a fi structurată pentru a putea fi memorată şi utilizată de calculator, urmează a fi ales un mecanism de reprezentare a cunoaşterii problemei.,

Criteriile, care afectează alegerea reprezentării cunoaşterii, sunt: naturaleţea reprezentării, eficienţa memorării şi manipulării ei, precum şi consistenţa şi compatibilitatea cu celelalte reprezentări din sistem [17].

În EXSEPL există mai multe moduri de reprezentare a cunoaşterii:

a. Reguli de producţie. Regulile de producţie sau enunţuri IF-THEN sunt alcătuite dintr-o parte condiţională şi o parte de acţiune. Pentru ca regula să poată fi declanşată trebuie ca partea de condiţie să fie îndeplinită. Acţiunile unei reguli declanşează o serie de operaţii care modifică starea problemei.

Regulile de producţie sunt utilizate pentru reprezentarea mecanismelor de control, strategiilor de rezolvare a problemei, regulilor euristice şi în general oricărui fel de cunoaştere aplicabilă doar în cazul prezenţei unui context dat.

b. Proceduri. Procedurile reprezintă cea mai cunoscută structură de reprezentare a cunoaşterii problemei şi cuoprind modele de calcul numeric. Schemele de control existente în proceduri cuprind execuţia secvenţială a instrucţiunilor, iteraţiile şi recursivitatea.

c. Procedee grafice. Este convenabil a se reprezenta unele obiecte prin "icoane" în interfaţa utilizator, ca de exemplu simbolurile grafice ale metodelor de separare în faza lichidă. Aceste icoane pot fi manipulate şi conectate prin fluxuri de materiale pentru a rezulta schema optimă de separare în faza lichidă reprezentată grafic.

Arhitectura sistemului EXSEPL

Arhitectura sistemului EXSEPL are la bază organizarea şi structurarea cunoştinţelor din domeniul proiectării separărilor în fază lichidă în baze de cunoştinţe, prin îmbinarea reprezentărilor declarative şi procedurale, permiţând cooperarea unor metode diverse de prelucrare având la bază aceste reprezentări.

Arhitectura sistemului este bazată pe modelul agendă organizat sub forma unor structuri de date.

Structura modelului de agendă

Modelul de agendă reprezintă o arhitectură simplă şi generală care permite interacţiunea fragmentelor de cunoştinţe.

Modelul de agendă constă dintr-o structură de date, "agenda", care conţine informaţie, context, ce

permite interacţiunea fragmentelor de cunoştinţe, surse de cunoştinţe, conform figurii 1.

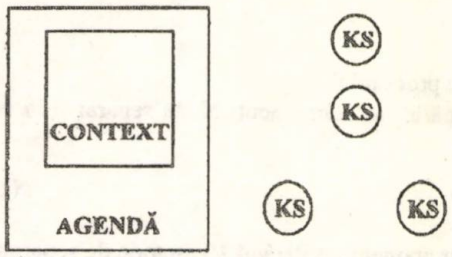


Fig.1 Modelul de agendă

Agenda este alcătuită dintr-o serie de înregistrări de activare a surselor de cunoştinţe asociate obiectelor sau relaţiilor ce descriu universul problemei de rezolvat.

O sursă de cunoştinţe poate fi activată atunci când:

a) este invocată explicit;

b) la modificarea valorii unei proprietăţi a unui obiect(în acest caz sursa de cunoştinţe este una din cele asociate relaţiei în care participă obiectul prin intermediul proprietăţii modificate).

Sursele de cunoştinţe reprezintă entităţi de informaţie care rezultă din interpretarea decompoziţiei universului problemei. O sursă de cunoştinţe este alcătuită din mai multe fragmente care îndeplinesc rolul de scut de activare, scut de execuţie şi corp. Aceste fragmente sunt implementate sub forma unor funcţii ale limbajului C.

Sursele de cunoştinţe sunt create prin prototipuri. Un prototip conţine referinţe către sursele de cunoştinţe, referinţe ce constituie descriptori ai acesteia.

Un descriptor al unei surse de cunoştinţe specifică: numele sursei; prioritatea sursei; starea sursei; fragmentele sursei.

Prioritatea poate fi modificată dinamic, iar cea precizată de descriptor este cea iniţială.

Starea unei surse poate fi blocată sau activată. Starea blocată împiedică activarea sursei, ca şi cum aceasta nu ar exista. Starea unei surse poate fi modificată dinamic. Descriptorii surselor fac parte din descrierea statică a universului problemei, alături de prototipuri şi descriptori de atribut.

Contextul reprezintă o serie de informaţii indicând starea procesului de rezolvare a problemei, precum si relaţiile dintre obiecte, atribute şi descriptorii surselor de cunoştinţe. Astfel, o înregistrare de activare a unei surse de cunoştinţe conţine: contexul activării (obiect, relaţie, atribut, descriptor sursă de cunoştinţe); prioritatea sursei de cunoştinţe; starea sursei de cunoştinţe.

Obiectele reprezintă entităţi informatice care conţin noţiunile elementare din univesul problemei precum şi relaţiile (interacţiunile) dintre ele.

Mecanismul de control al agendei

Mecanismul de control al agendei asigură atât controlul general al rezolvării problemei, cât şi activarea şi execuţia surselor de cunoştinţe.

Controlul general al rezolvării problemei este realizat prin focalizarea asupra unor anumite surse de cunoştinţe. Aceasta se realizează prin activarea surselor de cunoştinţe cu prioritate maximă. Controlul activării şi execuţiei surselor de cunoştinţe se realizează prin intermediul înregistrărilor de activare. Orice înregistrare de activare din agendă poate fi executată numai dacă scutul de activare permite aceasta. Ea poate fi implicit sau explicit distrusă, poate fi suspendată sau reluată, sau i se poate modifica prioritatea.

Implementarea mecanismului de control al agendei se face oprin intermediul a trei module, prezentate în figura 2.

- activatorul crează noi înregistrări de activare şi le introduce într-o coadă de activare. La începutul unui nou ciclu de execuţie a nucleului de control toate înregistrările nou create vor fi executate.
- planificatorul stabileşte ce înregistrare îşi poate comuta starea de execuţie pe baza îndeplinirii condiţiilor scutului de execuţie;
- dispecerul are sarcina de a repartiza execuţia corpurilor înregistrărilor pe procese.

Mecanismul de control este de tipul înlănţuire înainte (forward chaining), ce prezintă următoarele particularităţi:

- focalizarea este controlată explicit prin scopuri indicate explicit sau prin metareguli;
- unificarea se face prin compararea informaţiilor din precondiţiile regulilor cu cele existente în spaţiul de lucru;
- activarea regulii se face prin executarea acţiunilor din partea de postcondiţie.

Module (subsisteme) componente ale EXSEPL

Sistemul, pe lângă nucleul de control bazat pe agendă conţine şi alte module necesare interfaţării acestui nucleu cu lumea exterioară. Aceste module, împreună cu interconectările lor sunt prezentate în figura 3.

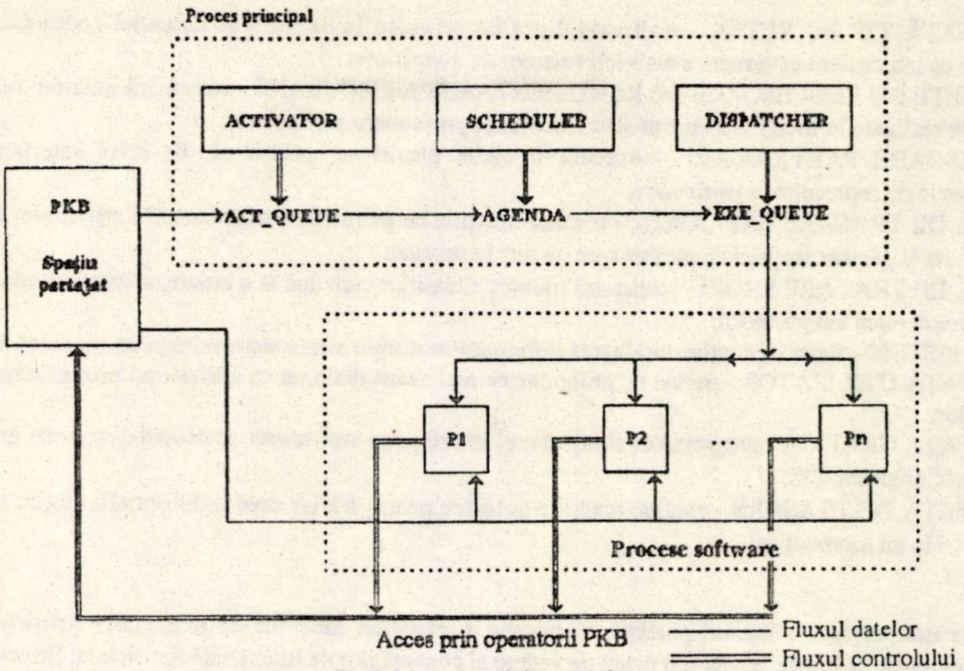


Fig.2. Mecanismul de control

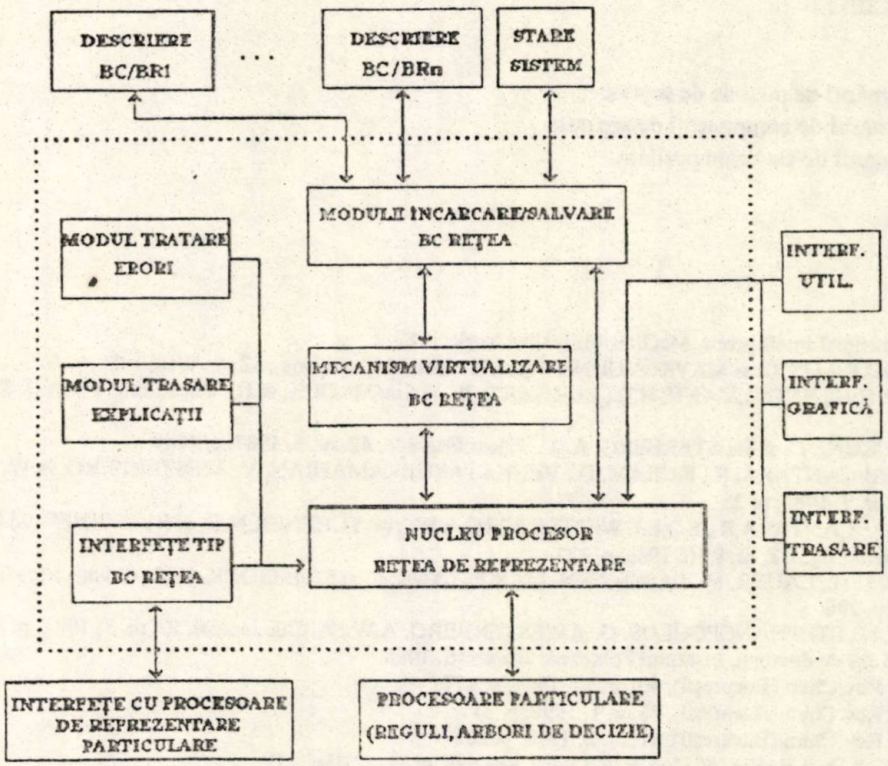


Fig. 3. Structura sistemului de module

Funcţiile modulelor sunt următoarele:

- MODULE ÎNCĂRCARE/SALVARE BC REŢEA - încarcă şi salvează pe disc fişierele ce descriu baza de cunoştinţe şi starea sistemului;
- MECANISM VIRTUALIZARE BC REŢEA - gestionează spaţiul virtual de memorie pentru descrierea obiectelor din baza de cunoştinţe;
- NUCLEU PROCESOR REŢEA DE REPREZENTARE - conţine programele de bază ale sistemului expert, programe ce gestionează întreaga activitate a sistemului;

- INTERFAŢĂ TIP BC REŢEA - realizează funcţiile necesare iniţializării şi execuţiei proceselor de inferenţă ce iau naştere ca urmare a activării surselor de cunoştinţe;
- INTERFEŢE CU PROCESOARE DE REPREZENTARE PARTICULARE - selectează anumite sarcini ce trebuie realizate în mod independent şi le alocă unor procesoare particulare;
- PROCESOARE PARTICULARE - execută sarcinile planificate pentru ele de către interfaţa cu procesoarele de reprezentare particulare;
- MODUL DE TRASARE EXPLICAŢII - conţine funcţiile ce permit investigarea stării sistemului la un moment dat şi găsirea lanţului de motive care au dus la rezultat;
- MODUL DE TRATARE ERORI - realizează tratarea situaţiilor care duc la o eroare, afişând totodată un mesaj care explică natura erorii;
- STARE SISTEM - fişier ce conţine totalitatea informaţiilor despre starea sistemului la un moment dat;
- INTERFAŢĂ UTILIZATOR - pachet de programe ce realizează dialogul cu utilizatorul prin intermediul meniurilor;
- INTERFAŢĂ GRAFICĂ - programe ce completează interfaţa cu utilizatorul, realizând desenarea grafică a elementelor sistemului;
- INTERFAŢĂ DE TRASARE - conţine funcţiile necesare pentru a afişa diverse informaţii despre starea sistemului la un moment dat.

Concluzii

Această secţiune a lucrării prezintă o aplicaţie a tehnicilor moderne de Inteligenţă Artificială în ingineria chimică, aplicaţie privită din punct de vedere al conceptelor de Inteligenţă Artificială. Se prezintă componentele de bază ale arhitecturii modelului de agendă: structura, operarea, precum şi modul de utilizare în EXSEPL.

Notaţii

M - numărul de metode de separare;
N - numărul de componenţi de separat;
S - numărul de secvenţe posibile.

Bibliografie

1. RICH, E., Artificial Intelligence, McGraw-Hill, New York, 1983
2. STEPHANOPOULOS, G. şi MAVROVOUNIOTIS, M., Comput.Chem.Eng., **12**, nr. 9/10, 1988, p. V
3. ERDMANN, H.H., ENGELMANN, H.D., BURGARD, W. şi SIMMROCK, K.H., Chem. Eng. Process, **23**, 1988, p. 125
4. LIEN, K., SUZUKI, G. şi WESTERBERG, A.W., Chem.Eng.Sci., **42**, nr. 5, 1987, p. 1049
5. BANARES-ALCANTARA, R., SRIRAM, D., VENKATASUBRAMANIAN, V., WESTERBERG, A.W., Chem. Eng.Progr., nr. 9, 1985, p. 25
6. BANARES-ALCANTARA,R., KO,E.I.,WESTERBERG,A.W. şi RYCHENER,M.D, şi RYCHENER, M.D., Comput. Chem.Eng., **12**, nr. 9/10, 1988, p. 923
7. ERDMANN, H.H., LAUER, M., PASSMANN, M., SCHRANK, E. şi SIMMROCK, K.H., Chem.- Ing.- Tech. **58**, nr. 4, 1986, p. 296
8. NIDSHIDA, N., STEPHANOPOULOS, G. şi WESTERBERG, A.W., AIChE Journal, **27**, nr. 3, 1981, p. 321
9. RUSU, D., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1988
10. RUSU, D., Rev.Chim.(Bucureşti), **40**, nr. 12, 1989, p. 977
11. RUSU, D., Rev.Chim.(Bucureşti), **41**,nr. 1, 1990, p. 34
12. RUSU, D., Rev.Chim.(Bucureşti), **41**, nr. 3, 1990, p. 265
13. BARNICKI, S.D. şi FAIR, J.R., Ind. Eng. Chem. Res., **29**, nr. 3, 1990,p. 421
14. THOMPSON, R.W. şi KING, C.J., AIChE Journal, 18, nr. 5, 1972, p. 941
15. HOLLAND, C.D., GALLUN, S.E. şi LOCKETT, M.J., Chem. Eng., 23 martie, 1981, p. 185
16. VAN WINKLE, M., Distillation, McGraw-Hill, N.Y., 1967
17. BANARES-ALCANTARA,R., WESTERBERG,A.W., KO, E.I. şi RYCHENER, M.D., Comput.Chem. Eng., **11**, nr. 3, 1987, p. 265

Intrat în redacţie : 12 I 1995

ADRIAN CUTCUTACHE

O soluţie informatică pentru dispecerizarea energiei

C.Z.: 62:66.012.37

An alternative solution of computer management for the energetic controllers is presented. This solution, in some of the cases, is more profitable from the point of view of the investments expenses. It is proper for the installations that have a regime of stationary work.

The solution provides the simultaneous development of the technological and energetic controllers.

By using, as a work instrument, a steady-state simulation program it is possible to perform the detailed analysis of the installations functioning with the object of establishing the technical, economics and organisation measures which shall lead to the profitability increase of the commercial society. For this reason steady-state simulation program is recomanded to be used in the case of the classic solution for the energic controller, too.

Dispecerul energetic dintr-o societate comercială are ca principal scop determinarea consumurilor energetice, defalcate pe formele de energie necesare, precum şi repartiţia acestor consumuri atât în timp, cât şi pentru fiecare unitate componentă (instalaţii, secţii, ateliere etc).

Aceste informaţii servesc pentru realizarea următoarelor obiective principale:

- stabilirea ponderii energiei în structura preţului de cost al produselor finite;
- analiza şi definirea soluţiilor energo-tehnologice de reducere a consumurilor energetice;
- stabilirea termenelor optime pentru planificarea reviziilor şi reparaţiilor;

Se urmăreşte, în final, reducerea preţului de cost al produselor finite, creşterea competitivităţii şi rentabilităţii societăţii comerciale.

Devine astfel explicabil interesul societăţilor comerciale de a dezvolta şi perfecţiona dispecerele energetice, cu toate că aceasta presupune alocarea unor importante fonduri de investiţii.

Soluţia clasică pentru dispecerizarea energiei

Dispecerul energetic la nivelul său inferior asigură contorizarea consumurilor energetice pe toate formele de energie necesare unei societăţi comerciale.

Această contorizare se realizează fie prin măsurarea directă a consumurilor (energia electrică, apa de răcire etc.), fie prin măsurarea unor mărimi fizice adiacente (debit, presiune, temperatură), pe baza cărora se calculează consumurile (energia termică).

O contorizare de acest fel e necesară în primul rând la graniţa societăţii comerciale şi serveşte la decontarea cheltuielilor către furnizorii de energie.

Pentru a-şi putea îndeplini obiectivele amintite, un dispecer energetic trebuie să dispună de o contorizare distribuită a consumurilor energetice, care să acopere toate unităţile componente ale societăţii comerciale şi, în special, unităţile unde aceste consumuri au pondere semnificativă.

Soluţia clasică pentru dispecerizarea energiei presupune existenţa unor echipamente de măsură corespunzătoare (contoare electrice, debitmetre, termometre, manometre) repartizate în teritoriul societăţii

Ing.ADRIAN CUTCUTACHE, Softchim S.A. Bucureşti

comerciale. Informaţiile de la echipamentele de măsură din fiecare instalaţie sunt culese printr-o reţea informatică dedicată, sunt centralizate şi prelucrate cu ajutorul unui PERSONAL COMPUTER - P.C. local şi apoi sunt transmise printr-o altă reţea informatică către dispecerul central.

Trebuie subliniat faptul că un dispecer energetic pentru a putea avea o eficienţă maximă trebuie să fie dublat de o analiză tehnologică care să evidenţieze cauza consumurilor energetice.

Aceasta este, de altfel, principalul motiv pentru care este necesară contorizarea detailată a consumurilor energetice mergându-se până la nivel de utilaj.

Dispecerul energetic de tip clasic are avantajul că permite urmărirea, în timp real, a consumurilor şi o viteză mare de prelucrare şi transmitere a datelor.

Dezavantajul principal constă în costurile ridicate al investiţiei şi de întreţinere a întregului sistem. De asemenea, defecţiuni ale echipamentelor de măsură pot afecta serios analizele ulterioare privind reducerea consumurilor.

Cheltuieli suplimentare sunt necesare pentru analiza tehnologică a consumurilor energetice care poate fi făcută cu ajutorul calculatorului şi al unor programe speciale.

O nouă soluţie informatică pentru dispecerizarea energiei

Se porneşte de la conceptul deja enunţat că analiza energetică corectă a unei instalaţii trebuie să derive din analiza funcţionării tehnologice.

Se cunoaşte că toate instalaţiile dispun de aparatură de măsură şi control care să permită menţinerea acestora în condiţii normale de funcţionare.

În industria chimică, pentru elaborarea proiectelor ca şi pentru conducerea eficientă a proceselor tehnologice, au fost dezvoltate sisteme de programe specifice care permit simularea pe echipamente de calcul P.C. a funcţionării în regim staţionar al instalaţiilor [1,3]. Aceste sisteme de programe de simulare, la faza de proiectare permit dimensionarea instalaţiei respective, luând în considerare un anumit regim de funcţionare, o anumită calitate a materiei prime, a utilităţilor şi o anumită capacitate de producţie.

Calculele efectuate de sistemul de programe de simulare pornesc de la nivelul fiecărui utilaj, modelând procesele fizico-chimice care au loc în acestea în condiţii staţionare de lucru stabilite prin principalii parametri de funcţionare (debite, compoziţii, presiuni, temperaturi, catalizatori etc).

Aceleaşi sisteme de programe de simulare, pe baza măsurătorilor efectuate asupra parametrilor urmăriţi în exploatare, pot simula funcţionarea reală, la un moment dat, respectiv în condiţii staţionare de lucru, a instalaţiei.

Sistemele de programe de simulare oferă ca rezultate informaţii privind comportatarea tehnologică a utilajelor dar şi informaţii asupra consumurilor reale pe toate formele de energie.

Erorile care afectează calcule de simulare, datorate în special evaluării proprietăţilor fizico-chimice, sunt, de obicei, acceptabile, înscriindu-se în clasa de eroare a echipamentelor industriale de măsură.

În schimb toate mărimile rezultate din calculele de simulare sunt perfect corelate, astfel încât utilizarea lor de către dispecer energetic conferă o siguranţă maximă.

Unele dintre sistemele de programe de simulare [1], [4], [5] tratează în mod special, consumurile energetice prin elaborare de bilanţuri energetice complexe pornind de la bilanţurile de materiale tehnologice.

Bilanţurile energetice obţinute cu un astfel de sistem de programe au câteva caracteristici care, în fond, reflectă importanţa utilizării lor în cadrul unui dispecer energetic;

- bilanţurile energetice sunt calculate la nivelul fiecărui utilaj şi flux de materiale, precum şi la conturul instalaţiei;
- se au în vedere toate formele de energie primite din exteriorul instalaţiei, produse ori consumate în instalaţie (de exemplu prin procesele de reacţie) şi evacuate din aceasta;
- în bilanţul energetic întreaga energie consumată sub diverse forme, conform principiului conservării energiei, se va regăsi total la ieşirea din instalaţie în forme corespunzătoare;
- fluxurile de materiale, indiferent de rolul tehnologic al acestora, sunt considerate ca purtătoare de energie;
- toate formele de energie, în cadrul bilanţului, sunt exprimate unitar în unităţi de energie termică(Gcal).
- în particular pentru fluxurile de materiale energia termică se exprimă prin diferenţa dintre entalpia fluxului la parametrii de lucru şi entalpia aceluiaşi flux la presiunea şi temperatura mediului. Acest mod de evaluare a energiei fluxurilor de materiale reflectă, mai obiectiv, cantitatea de energie investită în fluidul respectiv şi permite o evaluare corectă a costurilor;
- în scopul evaluării cheltuielilor generate de consumurile energetice şi a găsirii unor soluţii de reducere a acestora energia evacutată din instalaţie este clasificată în energie recuperabilă şi nerecuprerabilă.

Energia recuperabilă este definită ca fiind acea parte din energia evacuată care dispune de o

capacitate de prestare a lucrului mecanic, valorificabilă din punct de vedere tehnic şi economic.

Cealaltă parte a energiei evacuate, nerecuperabilă, constă din diverse forme de energie, cu capacităţi reduse de prestare a lucrului mecanic, precum şi pierderi reprezentând energii disipate, de regulă, în mediu ambiant.

Programele de simulare a funcţionării instalaţiilor tehnologice sunt un instrument deosebit de eficient pentru o analiză energo-tehnologică de amănunt, având ca obiective determinarea soluţiilor necesare pentru reducerea consumurilor energetice, planificarea optimă a perioadelor de revizii şi reparaţii şi calculul unui preţ de cost mai real al produselor finite.

În plus, prin folosirea unor sisteme de programe de simulare este posibilă să se reducă în mod sensibil numărul de echipamente de măsură şi chiar să se suplinească măsurători care nu sunt posibile datorită unor avarii ale echipamentelor de măsură.

În noua soluţie de informatizare a dispecerelor energetice se folosesc echipamentele de măsură şi control existente, utilizate în mod normal pentru conducerea instalaţiilor. Pe un sistem de calcul P.C. din fiecare instalaţie sau, eventual, care deserveşte un grup de instalaţii se implementează sistemul de programe pentru simularea funcţionării instalaţiilor. Pornind de la mărimile măsurate cu aparatele existente calculele de simulare a funcţionării permit determinarea consumurilor energetice care apoi se transmit către dispecerul central prin reţeaua informatică.

Soluţia propusă are avantaje evidente:

- reducerea efortului de investiţii în echipamentele de măsură şi în reţeaua prin care se culeg datele de la acestea;
- simplificarea analizei energo-tehnologice a instalaţiilor ca urmare a folosirii sistemului de programe de simulare;
- calculul unui preţ de cost mai corect deoarece sistemul de programe de simulare furnizează informaţii detailate, motivate tehnologic, referitoare la consumurile energetice pe secţii, instalaţii si utilaje;
- realizarea, în paralel, a unui dispecer de materii prime şi produse finite fără un efort financiar important;
- reducerea erorilor de măsură şi corelare care afectează mărimile măsurate şi prelucrate direct din instalaţii;
- dispecerul energetic dispune de un bilanţ tehnologic şi de un bilanţ energetic complex, ambele garantând calitatea rezultatelor şi analizelor tehnice;
- se introduc conceptele de energie recuperabilă şi nerecuperabilă, acestea fiind importante în stabilirea cheltuielilor şi pentru utilizarea cu randament superior al energiei.
- dezavantajul acestei soluţii constă în faptul că urmărirea consumurilor energetice este cuantificată şi are loc în increment de timp a căror durată depinde în principal de durata pregătirii datelor şi de durata efectuării calculelor de simulare. Acest dezavantaj nu este major pentru instalaţiile care funcţionează în regim staţionar; deci la care o frecvenţă ridicată a măsurătorilor nu este necesară. Durata medie a unor calcule de simulare, simplificate, pentru întocmirea bilanţurilor de materiale şi energie nu depăşeşte în general 30 min. chiar pe un calculator P.C. cu performanţe reduse (DX-386/25 Mhz cu coprocesor). Pentru pregătirea datelor, în funcţie de sistemul de programe de simulare, se pot găsi soluţii de procesare automată şi de mare viteză.

Costul unui sistem de programe de simulare este, în general, acceptabil având în vedere şi faptul că aceasta se poate utiliza pentru toate tipurile de instalaţii, cu funcţionare continuă, dintr-o societate comercială din industria chimică.

Concluzii

În această lucrare a fost prezentată o soluţie alternativă de informatizare a dispecerelor energetice care, în unele cazuri, este mai rentabilă sub aspectul cheltuielilor de investiţii. Ea este adecvată pentru instalaţiile care au un regim de lucru staţionar.

Soluţia asigură dezvoltarea simultană a dispecerelor tehnologice şi energetice.

Prin folosirea, ca instrument de lucru, a sistemului de programare şi simulare este posibilă analiza detailată a funcţionării instalaţiilor în scopul stabilirii măsurilor tehnice, economice şi de organizare care să ducă la creşterea rentabilităţii societăţii comerciale. Pentru acest motiv sistemul de programe de simulare este recomandabil să fie utilizat şi în cazul soluţiei clasice pentru dispecerizarea energiei.

Bbliografie

1. CUTCUTACHE, A., ChePSi, Chemical Process Simulator, Sistem de programe pentru simularea funcţionării în regim staţionar a instalaţiilor chimice şi energetice. Varianta pentru P.C., Softchim
2. *** Design II/PC, Process Design, Service marks of the ChemShare Corporation, 1900 Lummus Tower, Texas 77056, USA
3. ChemCAD III, Process Simulation Software, Chemstations, Inc., 10375 Richmond Avenue, Suite 1225, Houston, Texas 77042, USA
4. CUTCUTACHE,A., Rev.Chim.(Bucureşti), **33**, nr.7, 1982, p.634
5. CUTCUTACHE,A., Rev.Chim.(Bucureşti), **38**, nr.8, 1987, p.693

Intrat în redacţie: 4 IV 1995

PAUL VASILESCU
MIHAELA A. STRĂJESCU

Aspecte privind jetul lichid plonjat

C.Z.: 66.022:621.928

This paper presents an experimental study regarding characterization of the plunging liquid jet with a view to its use as a tank airation method for the waste water treatments. There are determined the factors that influence the geometric dimensions of the mixture cell, gas-liquid, generated through penetration of the free liquid surface, by the plunging liquid jet. The obtained relations for the characteristic size can be used for designing the apparatus.

În cadrul operațiilor de separare (absorbție, extracție lichid-lichid) și proceselor unitare (reacții gaz-lichid, lichid-lichid) din instalațiile tehnologice ale industriei chimice, o posibilitate de intensificare a transferului de masă o constituie alimentarea fazei lichide sub formă de jet.

Curgerea sub formă de jet a fazei lichide se utilizează frecvent la camerele de combustie, pompe cu fluid motor, ca agent de încălzire pe o suprafață rigidă și, recent, în reactoarele cu plasmă.

Descărcarea apelor uzate în emisari de suprafață, pentru a asigura o dispersare a agenților poluanți, se realizează prin jet, acesta fiind utilizat sub formă de jet plonjat și în faza de aerare a proceselor de tratare chimică și biologică a efluenților industriali.

Studiile teoretice și experimentale privind procesele de transfer în jetul lichid sunt numeroase, efectuate pe cazuri particulare, simplificate, datorită complexității fenomenelor, ceea ce nu permite, încă, abordarea unitară a acestora [1-4].

În această lucrare sunt abordate unele aspecte generale privind jetul lichid și un studiu experimental pentru caracterizarea jetului lichid plonjat, în vederea utilizării lui ca procedeu de aerare a bazinelor de tratare biologică a apelor reziduale (antrenarea fazei gazoase adiacente-aerul și dizolvarea oxigenului în faza lichidă în care plonjează jetul).

Considerații generale

Curentul de fluid individualizat, nemărginit de suprafețe solide, care se dezvoltă la curgerea după un orificiu sau ajutaj (diuză) într-un mediu fluid aflat în repaus sau în mișcare se numește jet fluid.

Jeturile se pot clasifica după mai multe criterii și anume:

- după natura fluidului ce formează jetul: gazos și lichid;
- după natura mediului în care se dezvoltă jetul: jet înecat, când fluidul jetului și cel al mediului în care se dezvoltă au aceeași stare de agregare și jet neînecat, când starea de agregare este diferită;
- în funcție de dimensiunile mediului în care se dezvoltă: jet liber, când mediul ocupă un spațiu practic nelimitat și jet forțat, când mediul este mărginit de frontiere rigide, care împiedică dezvoltarea jetului;
- după forma dispozitivului de formare a jetului: jet axial simetric, circular, generat prin orificii și jet plan, generat de o fantă infinită;
- după unghiul decris de axul dispozitivului de formare a jetului cu orizontala: vertical, înclinat și orizontal;
- în funcție de câmpul de temperatură în jet: izoterm și neizoterm.

Conf.dr.ing. PAUL VASILESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială;
ing. MIHAELA A. STRĂJESCU, S.C. Bioing S.A. București

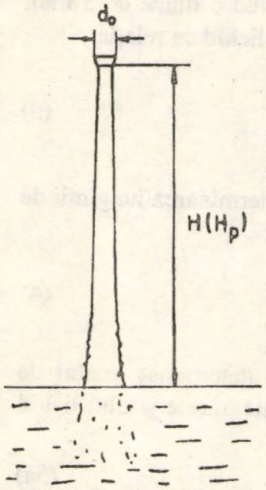


Fig. 1. Reprezentarea jetului lichid plonjat

Această clasificare generală, convențională, poate fi dezvoltată în funcție de aplicația concretă a jetului într-un proces. În cazul jetului lichid, liber, izoterm, dezvoltat într-un mediu lichid, caracterizat de o suprafață liberă, reprezentat în figura 1, se poate clasifica în: jet suspendat (H—>); plonjat (H>0); de suprafață (H = 0) și imersat (H < 0), în care H reprezintă distanța de la dispozitivul de formare a jetului și suprafața liberă a mediului lichid.

În acest caz, jetul lichid suspendat se dezvoltă atât în mediul lichid, cu suprafață liberă, cât și în mediul gazos adiacent.

Jetul lichid suspendat, caz limită a jetului lichid plonjat, când suprafața liberă a mediului lichid este practic absentă, aplicat în procesul de absorbție [5], este format din mai multe zone, redate în figura 2, și anume:

- zona inițială a jetului, h_0, în imediata vecinătate a dispozitivului de formare, caracterizată de diametrul constant al jetului, d_0;
- zona jetului propriu-zis, h_j, caracterizată de o formă ușor tronconică, de diametru $d_j > d_0$;
- zona jetului perturbat, h_p, caracterizată de apariția turbulenței de suprafață (valuri, striațiuni), prezența la interfața gaz-jet lichid a picăturilor de lichid nedesprinse și a bulelor de gaz fixate;
- zona dispersă, h_d, caracterizată de prezența lichidului sub formă de picături în mediul continuu de gaz (pulverizarea lichidului), jetul lichid pierzându-și individualitatea.

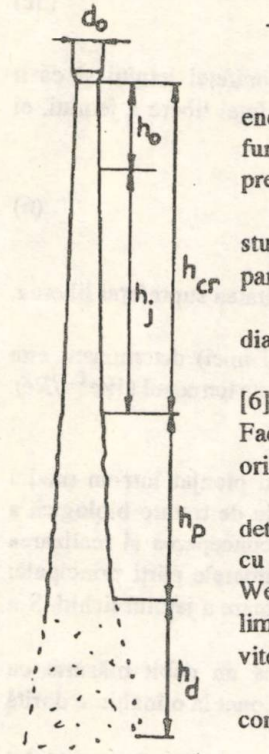


Fig. 2. Zonele jetului lichid suspendat

Prezența acestor zone ale jetului suspendat este o consecință a pierderii de energie în timpul dezvoltării jetului, pierdere graduală pe lungimea jetului în funcție de debitul de lichid, dimensiunile dispozitivului de formare a jetului și de prezența fazei adiacente în care se dezvoltă jetul.

Caracterizarea jeturilor lichide din punct de vedere hidrodinamic implică studiul și analiza formei, stabilității și comportarea jetului sub influența parametrilor caracteristici.

Factorii care influențează forma jetului sunt: lungimea și viteza jetului, diametrul orificiului de formare a jetului și proprietățile fluidului.

Determinările experimentale ale lățimii jetului în funcție de aceste variabile [6] au făcut posibilă obținerea unei relații empirice pentru jetul turbulent de apă. Factorii, care influențează forma jetului, sunt: lungimea și viteza jetului, diametrul orificiului de formare a jetului și proprietățile fluidului.

Profilul de viteză în interiorul diuzei și prezența turbulenței au fost determinate de raportul l/d_0 și numărul Reynolds, iar influența frecării jetului lichid cu aerul din mediul adiacent stagnant de dezvoltare a jetului lichid prin numărul Weber și numărul Reynolds pentru aer, Re_g, care definește dezvoltarea stratului limită de aer din vecinătatea suprafeței libere a jetului de lichid (se consideră că viteza aerului este egală cu cea a lichidului din jet la descărcarea din diuză).

Pentru raportul $l/d_0 > 50$ și $Re > 5.10^4$, ce asigură o dezvoltare reală completă a curgerii turbulente în diuză a lichidului, s-a obținut relația:

$$\frac{d}{d_0} = 0,085 \cdot (We \cdot Re_g) \qquad (1)$$

în care d este diametrul mediu al jetului la o anumită distanță de la diuză (lungime a jetului). Această ecuație este valabilă pentru $We.Re_g > 7.10^6$.

Mulți cercetători scot în evidență instabilitatea jetului de lichid, datorată turbulenței de suprafață a jetului ce antrenează faza gazoasă adiacentă, ceea ce determină dezintegrarea jetului, deci apariția zonei disperse.

Lungimea jetului lichid la care apare dezintegrarea depinde de diametrul diuzei [7], de viteza lichidului în jet și de intensitatea turbulenței jetului [8].

Pentru jetul laminar lichid, lungimea de dezintegrare se poate calcula cu relația [9]:

$$\frac{L_d}{v} \cdot \left(\frac{\sigma}{8 \cdot \rho \cdot R}\right)^{\frac{1}{2}} = 12 \qquad (2)$$

în care R este raza jetului.

Pentru domeniul intermediar, laminar-turbulent, Van de Sande [10], utilizând o diuză de 3 mm, calculează numărul Reynolds (numit critic, Re_{cr}) la care apare dezintegrarea jetului lichid cu relația:

$$Re_{cr} = 1,2 \cdot 0^4 \cdot \left(\frac{L_d}{d_0}\right)^{-03} \tag{3}$$

Pentru regimul turbulent complet dezvoltat, același autor propune pentru determinarea lungimii de dezintegrare a jetului lichid relația dimensională (în SI):

$$\frac{L_d}{\nu} = 320 d_0^{1,5} \tag{4}$$

McKeogh și Ervine [4], utilizând tehnica fotografică la viteze mari, au determinat gradul de turbulență a suprafeței jetului lichid, propunând pentru calculul lungimii de dezintegrare a jetului lichid relațiile dimensionale:

$$L_d = 60\, L_v^{0,39} \text{ pentru } t = 0,3\% \tag{5a}$$

$$L_d = 17,4\, L_v^{0,31} \text{ pentru } t = 3\% \tag{5b}$$

$$L_d = 4,1\, L_v^{0,29} \text{ pentru } t = 8\% \tag{5c}$$

în care t este intensitatea relativă de turbulență.

În ipoteza că porțiuni de aer sunt antrenate de striațiunile (valurile) suprafeței jetului și că o porțiune din stratul limită superior părăsește jetul, determinând rugozitatea suprafeței libere a jetului, ei propun o relație generală adimensională de forma:

$$\frac{L_d}{d_0} = \left(\frac{We^{0,5}}{Re}\right)^m \cdot Fr^n \tag{6}$$

în care constantele m și n sunt funcție de intensitatea relativă a turbulenței (rugozitatea suprafeței libere a jetului).

Pentru jeturi turbulente cu suprafață puțin rugoasă (netedă sau cu striațiuni mici) determinant este termenul gravitațional, Fr, iar pentru jeturi turbulente cu suprafața rugoasă (cu valuri) este termenul ($We^{0,5}/Re$).

Partea experimentală

Cercetarea experimentală de laborator pentru caracterizarea jetului lichid plonjat într-un mediu lichid cu suprafață liberă, în vederea aplicării ca procedeu de aerare în procesele de tratare biologică a apelor reziduale, în funcție de parametrii geometrici și de operare, a necesitat conceperea și realizarea instalației experimentale de laborator, prezentată în figura 3, compusă din următoarele părți principale: aparatul propriu-zis, bazinul sau celula de amestecare, și sistemul de alimentare-formare a jetului lichid. S-a utilizat sistemul apă-aer, la temperatura de 18°C.

Lichidul, apa, pentru formarea jetului este alimentat de la rețea (1), la un debit măsurat cu rotametrul (2) în dispozitivul de formare a jetului (3), prevăzut cu diuza (4), poziționat la o înălțime dorită față de suprafața liberă a lichidului acceptor, apa, aflat în bazinul (5).

Jetul de lichid format poate fi plonjat sub diferite unghiuri raportat la suprafața liberă a lichidului acceptor din bazinul (5), al cărui nivel este menținut constant prin sistemul (6).

Bazinul (5), celulă de amestecare generată de antrenarea fazei gazoase adiacente (aerul stagnant de deasupra suprafeței libere a lichidului acceptor din bazin) prin penetrarea fazei lichide de către jetul lichid plonjat, este o cuvă paralelipipedică, de dimensiuni 50 x 50 x 50 cm, confecționată din sticlă pentru vizualizarea procesului și utilizarea tehnicii de fotografiere pentru determinarea dimensiunilor geometrice ale celulei de amestecare.

Pentru formarea jetului lichid s-au utilizat diuze de diametru 3 și 6 mm și un domeniu al debitului de lichid de 130-250 l/h, ceea ce corespunde unui domeniu de viteze ale lichidului în diuză de 5-10 m/s, asigurându-se un domeniu al numărului Reynolds cuprins între 15000-30000, caracteristic jetului lichid turbulent.

Jetul lichid a fost plonjat în bazin de la înălțimi și unghiuri de impact cu suprafața liberă a lichidului acceptor de 12, 25 și 38 cm și respectiv 90, 75 și 60°.

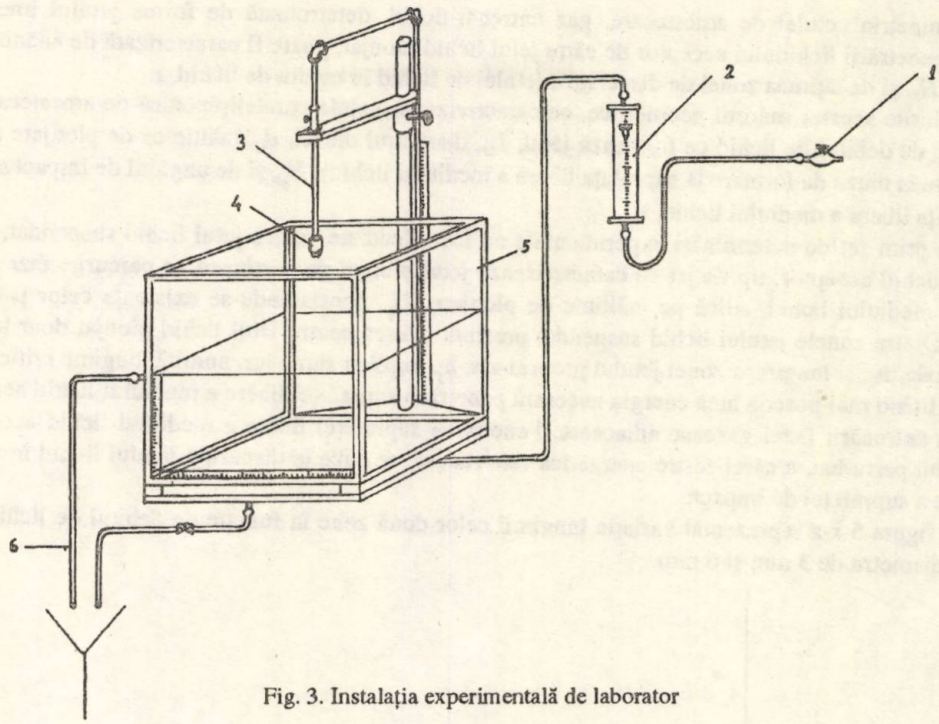


Fig. 3. Instalația experimentală de laborator

Rezultate și discuții

La plonjarea unui jet lichid într-un mediu lichid, prin penetrarea suprafeței libere a acestuia se antrenează faza gazoasă adiacentă sub formă de bule, ca urmare a impactului (inclusiv bulele de gaz înglobate în striațiunile de la suprafața liberă a jetului lichid). După impact, jetul lichid, însoțit de cantitatea de gaz antrenată, se dezvoltă în continuare în mediu lichid, în condițiile existenței unei frecări lichid (jet)-lichid (mediu acceptor), deci a pierderii energiei jetului, până la dispariția sa, când bulele de gaz antrenate se unesc și parcurg ascensional stratul de lichid acceptor în care au fost imersate.

În figura 4 s-a prezentat forma jetului plonjat la imersarea sa într-un mediu lichid și notațiile mărimilor geometrice măsurate (determinate experimental), pentru diuza de 3 mm, debit de lichid L_v = 250 l/h și înălțime de plonjare H_p = 25 cm, pentru jetul vertical ($\alpha = 90°$) și cel înclinat ($\alpha = 60°$).

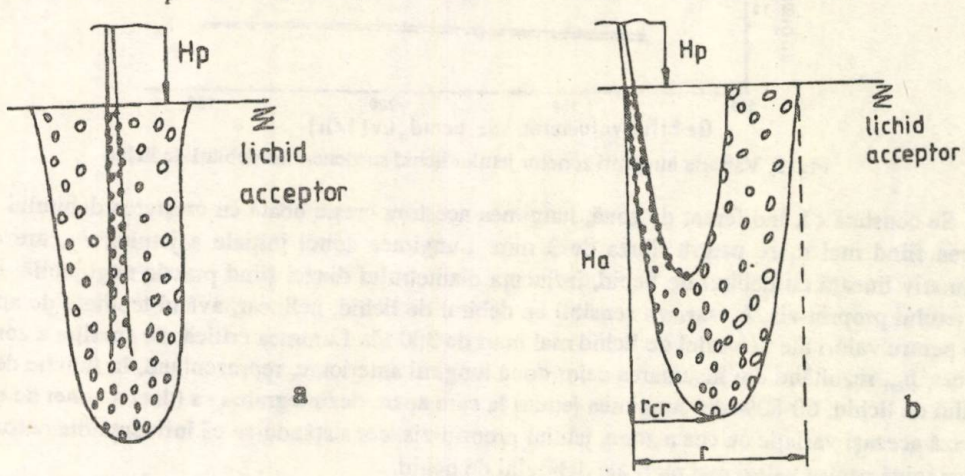


Fig. 4. Reprezentarea jetului lichid plonjat într-un mediu lichid: a) jet vertical; b) jet înclinat

La plonjarea unui jet lichid vertical într-un mediu lichid (fig. 4a), acesta se dezvoltă după o formă cilindrică, iar în cazul jetului lichid înclinat, (fig. 4b), forma descrisă este asemănătoare cu cea a unui tub de curent, de diametre diferite la intrare și ieșire în/din lichidul acceptor.

Geometria celulei de amestecare, gaz antrenat-lichid, determinată de forma jetului imersat, ca urmare a penetrării lichidului acceptor de către jetul lichid plonjat, poate fi caracterizată de adâncimea de afundare, H_a, şi de lăţimea zonei de dispersie a jetului de lichid în mediu de lichid, r.

Valorile acestor mărimi geometrice, ce caracterizează celula paralelipipedică de amestecare, sunt influenţate de debitul de lichid ce formează jetul, L_v, diametrul diuzei, d_0, înălţimea de plonjare a jetului (distanţa de la diuza de formare la suprafaţa liberă a mediului lichid), H_p, şi de unghiul de impact al jetului cu suprafaţa liberă a mediului lichid, α.

Un prim set de determinări experimentale au fost efectuate pentru jetul lichid suspendat, în lipsa mediului lichid acceptor, tip de jet ce caracterizează jetul plonjat pe porţiunea ce parcurge faza gazoasă adiacentă mediului lichid, adică pe înălţime de plonjare, H_p, constatându-se existenţa celor patru zone descrise. Dintre zonele jetului lichid suspendat prezintă interes pentru jetul lichid plonjat doar lungimea zonei iniţiale, h_0, şi lungimea zonei jetului propriu-zis, h_j, implicit suma lor, numită lungime critică, h_{cr}, la care jetul lichid mai posedă încă energia necesară penetrării suprafeţei libere a mediului lichid acceptor şi implicit a antrenării fazei gazoase adiacente. Penetrarea suprafeţei libere a mediului lichid acceptor cu zona jetului perturbat, a cărei zestre energetică este redusă, ar duce la dispariţia jetului lichid în imediata vecinătate a suprafeţei de impact.

În figura 5 s-a reprezentat variaţia lungimii celor două zone în funcţie de debitul de lichid pentru diuze de diametru de 3 mm şi 6 mm.

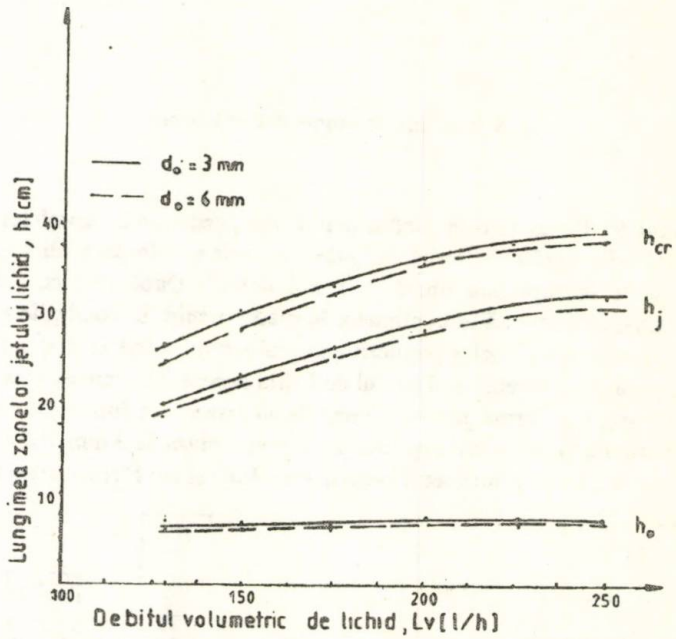


Fig. 5. Variaţia lungimii zonelor jetului lichid suspendat cu debitul de lichid

Se constată că, indiferent de zonă, lungimea acestora creşte odată cu creşterea debitului de lichid, creşterea fiind mai mare pentru diuza de 3 mm. Lungimea zonei iniţiale a jetului, h_0, are o variaţie aproximativ lineară cu debitul de lichid, influenţa diametrului diuzei fiind practic neglijabilă. Lungimea zonei jetului propriu-zis, h_j, variază sensibil cu debitul de lichid, nelinear, având tendinţa de aplatizare a curbei pentru valori ale debitului de lichid mai mari de 300 l/h. Lugimea critică, de apariţie a zonei jetului perturbat, h_{cr}, rezultând din însumarea celor două lungimi anterioare, reprezentând, în funcţie de valoarea debitului de lichid, 60-80% din lungimea jetului la care apare dezintegrarea sa (deci a zonei de dispersie), păstrează aceeaşi variaţie cu cea a zonei jetului propriu-zis, constatându-se că influenţa diametrului diuzei este mai mică pentru valori mai mari ale debitului de lichid.

Prelucrarea datelor experimentale a permis obţinerea unei relaţii adimensionale de calcul pentru lungimea critică, h_{cr}, de apariţie a zonei jetului perturbat, sub forma:

$$M_j = \frac{h_{cr}}{d_0} = 02Re^{0,62} \qquad (7)$$

cu o eroare de ± 12%

Un al doilea set de determinări experimentale au fost efectuate pentru determinarea influenței unor parametrii de operare (Lv, H_p, α) asupra dimensiunilor geometrice ale celulei de amestecare (H_a, r), pentru diuza de 3 mm, care permite obținerea unui domeniu al numerelor Reynolds mai mare.

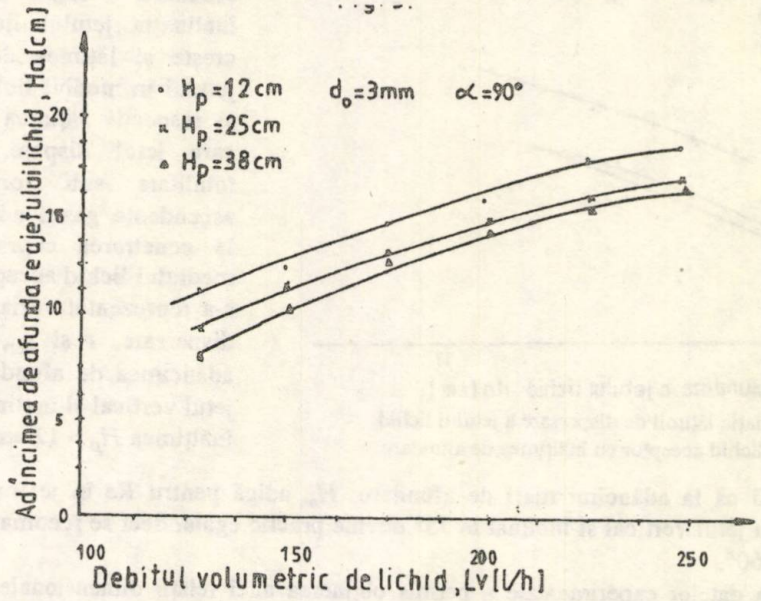


Fig. 6. Variația adâncimii de afundare a jetului lichid vertical cu debitul de lichid

În figura 6 s-a reprezentat variația adâncimii de afundare, H_a, a jetului lichid plonjat vertical cu debitul de lichid, L_v pentru diferite înălțimi de plonjare, H_p. Se constată că adâncimea de afundare crește nelinear cu debitul de lichid, implicit cu numărul Reynolds, Re, și este mai mare cu cât înălțimea de plonjare este mai mică.

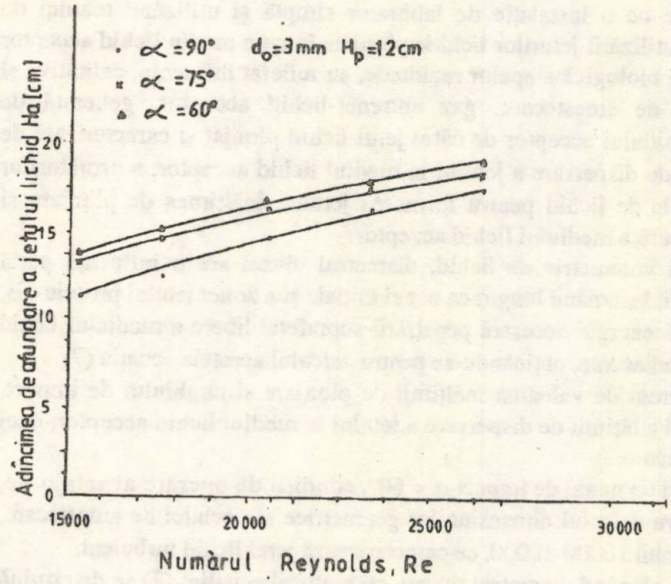


Fig. 7. Variația adâncimii de afundare a jeturilor lichide, vertical și înclinat, cu numărul Reynolds

Aceasta se justifică prin faptul că la înălțimi de plonjare H_p = 12 cm jetul va penetra suprafața liberă a mediului lichid acceptor cu zona de jet propriu-zis, $H_p < h_{cr}$, pentru toate valorile debitului de lichid în domeniul experimentat, în timp ce pentru înălțimea de plonjare H_p = 38 cm aceasta are loc cu zona jetului perturbat, $H_p > h_{cr}$, când zestrea energetică a jetului, ce imersează, este mult mai săracă. Pentru a determina influența unghiului de impact al jetului lichid plonjat, α, asupra adâncimii de afundare, H_a, în figura 7 s-a reprezentat variația acesteia cu numărul Reynolds, Re, implicit cu debitul de lichid, pentru jetul lichid vertical și înclinat, la α = 75° și α = 60°, pentru înălțimea de plonjare Hp = 12 cm. Se constată o creștere semnificativă a adâncimii de afundare a jetului plonjat înclinat față de cel vertical.

Experimentările au arătat că pentru unghiuri de impact α < 60° creșterea față de α = 60° este nesemnificativă.

Prelucrarea datelor experimentale pentru înălțimi de plonjare $H_p < h_{cr}$, mod de operare avantajos, a permis obținerea unei relații dimensionale pentru calculul adâncimii de afundare sub forma:

$$H_a = 0{,}003\ Re^{0{,}85}\ (\sin \alpha)^{-1{,}08}\ [\text{cm}] \qquad (8)$$

valabilă pentru numărul Reynolds în domeniul 10000-30000 și α = 60°, cu o eroare < 5%.

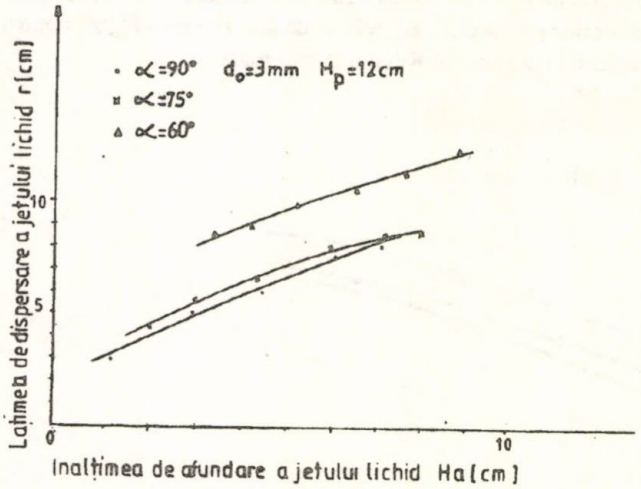


Fig. 8. Variația lățimii de dispersare a jetului lichid în mediul lichid acceptor cu înălțimea de afundare

Experimental s-a constatat că, odată cu creșterea adâncimii de afundare, H_a, indiferent de înclinația jetului lichid perturbat, crește și lățimea ,de dispersare a jetului în mediul lichid acceptor, r, și respectiv lățimea critică, r_{cr}, la care jetul dispare, eliberând în totalitate sub formă de bule ascendente gazul adiacent antrenat la penetrarea suprafeței libere a mediului lichid acceptor. În figura 8 s-a reprezentat variația lățimilor de dispersare, r și r_{cr}, în funcție de adâncimea de afundare, H_a, pentru jetul vertical și înclinat plonjat de la înălțimea H_p = 12 cm.

Se observă că la adâncimi mari de afundare, H_a, adică pentru *Re* în jet mare, lățimea de dispersare, pentru jetul vertical și înclinat la 75° devine practic egală, deci se recomandă operarea cu un jet înclinat la 60°.

Prelucrarea datelor experimentale a permis obținerea unei relații dimensionale pentru calculul lățimii de dispersare, pentru $\alpha = 60°$ sub forma:

$$r = 0.51\ H_a^{1,08}\ [\text{cm}] \tag{9}$$

$$r_{cr} = 0.99\ H_a^{0,609}\ [\text{cm}] \tag{10}$$

Concluzii

Cercetările experimentale, efectuate pe o instalație de laborator simplă și utilizând tehnici de măsurare acceptabile, privind posibilitatea utilizării jeturilor lichide plonjate într-un mediu lichid acceptor ca procedeu de aerare a bazinelor de tratare biologică a apelor reziduale, au reliefat influența, calitativă și cantitativă, asupra dimensiunilor celulei de amestecare, gaz antrenat-lichid acceptor, generată de penetrarea suprafeței libere stagnante a lichidului acceptor de către jetul lichid plonjat și caracterizată de adâncimea de afundare a jetului și lățimea de dispersare a jetului în mediul lichid acceptor, a următorilor factori: diametrul diuzei, debitul volumetric de lichid pentru formarea jetului, înălțimea de plonjare și unghiul de impact al jetului cu suprafața liberă a mediului lichid acceptor.

Pentru același domeniu al debitului volumetric de lichid, diametrul diuzei are o influență puțin semnificativă asupra lungimii critice a jetului, însumând lungimea zonei inițiale și a zonei jetului propriu-zis, lungime la care jetul lichid mai posedă încă energia necesară penetrării suprafeței libere a mediului lichid acceptor și implicit antrenării fazei gazoase adiacente, obținându-se pentru calculul acesteia ecuația (7).

Creșterea debitului de lichid, indiferent de valoarea înălțimii de plonjare și unghiului de impact, produce o mărire a adâncimii de afundare și a lățimii de dispersare a jetului în mediul lichid acceptor, deci o creștere a dimensiunilor celulei de amestecare.

Pentru înălțimi de plonjare $H_p < h_{cr}$ și un unghi de impact $\alpha = 60°$, condiții de operare avantajoase, s-au obținut ecuația (8) și ecuația (9), pentru calculul dimensiunilor geometrice ale celulei de amestecare, valabile pentru un număr Reynolds în domeniul 10000-30000, ce caracterizează jetul lichid turbulent.

Pentru un debit dat de lichid, impus, alegând diametrul diuzei, cu ajutorul ecuației (7) se determină h_{cr} și impunând înălțimea de plonjare $H_p < h_{cr}$, cu ajutorul ecuației (8) și respectiv ecuației (9) se determină adâncimea de afundare și lățimea de dispersare a jetului, deci dimensiunile geometrice ale celulei de amestecare.

Rezultatele lucrării reclamă continuarea cercetărilor referitoare la determinarea cantității de gaz (aer) antrenat în mediul lichid acceptor și la cinetica transferului de masă gaz-lichid (oxigen-apă), aspecte importante în procesele biologice aerobe.

Notaţii

d - diametrul mediu al jetului la o anumită distanţă de la dispozitivul de formare a jetului lichid, L;
d_j - diametrul mediu al jetului în zona jetului propriu-zis, L;
d_0 - diametrul diuzei de formare a jetului lichid, L;
H - distanţa de la dispozitivul de formare a jetului lichid la suprafaţa liberă a mediului lichid acceptor, L;
H_a - adâncimea de afundare în mediu lichid acceptor a jetului lichid plonjat, L;
$H_{a,max}$ - adâncimea, înălţimea, cuvei (bazinului), L;
H_p - înălţimea de plonjare a jetului lichid, L;
h_{cr} - lungimea jetului lichid la care apare zona jetului perturbat, L;
h_d - lungimea zonei de dispersie a jetului suspendat, L;
h_j - lungimea zonei jetului propriu-zis, L;
h_0 - lungimea zonei iniţiale a jetului lichid, L;
h_p - lungimea zonei jetului perturbat, L;
L - lungimea jetului lichid, L;
L_d - lungimea de dezintegrare a jetului lichid suspendat, L;
L_v - debitul volumetric de lichid, L3T-1;
l - lungimea diuzei de formare a jetului lichid, L;

$Re = \frac{v d_0 \rho}{\eta}$ - numărul Reynolds pentru jetul lichid;

$Re_g = \frac{v L \rho_g}{\eta_g}$ - numărul Reynolds pentru gazul adiacent de la interfaţa cu jetul lichid

r - lăţimea zonei de dispersare în mediul lichid acceptor a jetului lichid plonjat, L;
r_{cr} - lăţimea critică, la care jetul lichid penetrat în mediul lichid acceptor, dispare şi faza gazoasă antrenată începe să fie dispersată în strat de bule ascendente, L;
t - intensitatea relativă de turbulenţă, %;
v - viteza medie a jetului lichid la punctul de descărcare din diuză (viteza medie a lichidului în diuză), LT-1;

$We = \frac{\rho_g v^2 d_0}{\sigma}$ - numărul Weber

α - unghiul de impact al jetului lichid plonjat cu suprafaţa liberă a mediului lichid acceptor, grd;
η - viscozitatea dinamică a lichidului, $ML^{-1}T^{-1}$;
η_g - viscozitatea dinamică a gazului, $ML^{-1}T^{-1}$;
ρ - densitatea lichidului, $ML^{-1}T^{-1}$;
ρ_g - densitatea gazului, $ML^{-1}T^{-1}$;
σ - tensiunea superficială a lichidului, MT^{-2}.

Bibliografie

1. RUSS, S. şi STRYKOWSKI, P.J., Phys. Fluids, **5**, 1993, p. 3216
2. STEVENS, J. şi WEBB, BW., Int. J. Heat Mass Transfer, **36**, 1993, p. 4283
3. HUSSEIN, H.J., CAPP, S.P. şi GEORGE, W.K., J. Fluid Mech., **258**, 1994, p. 31
4. KIMOSHITA, C.M., TENG, H. şi MASUTANI, S.M., Int. J. Multiphase Flow, **20**, 1994, p. 523
5. VASILESCU, P. şi POP, N., Intern Meeting on Chem. Eng. and Biotechnology, Frankfurt am Main, Germania, 1991
6. VAN DE SANDE, E. şi SMITH, M.J., Chem. Eng. Sci., **28**, 1973, p. 1161
7. Mc. CARTY, M.J. şi MOLLOY, N.A., Chem. Eng. J., **7**, 1974, p. 1
8 Mc. KEOGH, J.E. şi ERVINE, A.D., Chem. Eng. Sci., **36**, 1981, p. 1161
9. VAN DE SANDE, E. şi SMITH, M.J., Chem. Eng. Sci., **31**, 1976, p. 219
10. VAN DE SANDE, E., Ph. D. Thesis, Delft, 1974

Intrat în redacţie: 24.III.1995

CONSTANTIN LUCA
SILVIA PICIOREANU

Biosenzori
Principii şi aplicaţii analitice

C.Z.: 573.6

Biosensors are now some of the main means of investigation in the field of biochemistry biotechnology, medical and physiology studied as well as the environment quality control. The paper presents briefly the main biosensors categories, their way of operation as well as their analytical applications.

Abundenţa literaturii de specialitate referitoare la termenul de "biosenzor" dovedeşte, fără îndoială, atractivitatea acestui domeniu. Astfel, creşterea continuă a gradului de automatizare în diferite domenii cum ar fi : ingineria chimică, ingineria mediului, biotehnologie, medicină etc., a implicat conceperea şi utilizarea în ultimii treizeci de ani a unei mari varietăţi de senzori şi instrumente analitice, care oferă o imagine mai exactă a stării sistemului studiat la un moment dat. În acest fel poate fi posibil un control permanent al tuturor variabilelor sistemului, putând fi stabiliţi parametrii optimi de operare ai acestuia. Mai mult decât atât, ca o consecinţă a progreselor microelectronicii din ultimele decenii se cercetează în prezent posibilitatea creerării aşa-numiţilor "intelligent sensors" capabili de a se autocontrola şi autocalibra în funcţie de condiţiile specifice de lucru.

Pornind de la definiţia propusă de IUPAC pentru senzorii chimici analitici care reprezintă traductori miniaturizaţi ce pot răspunde selectiv şi reversibil la anumite specii chimice printr-un semnal electric dependent de concentraţia acestuia, biosenzorii pot fi consideraţi ca o subgrupă a senzorilor chimici. Ei permit recunoaşterea unei specii chimice pe baza unui mecanism de recunoaştere biologică sau biochimică. Astfel, diferiţi biocomponenţi izolaţi din sisteme vii cum ar fi: enzimele, anticorpii sau antigenii, bacteriile, diferitele porţiuni de ţesuturi, celulele, lipozomii sunt capabili să recunoască anumiţi compuşi chimici cu o mare specificitate, putând astfel funcţiona ca generatori de semnal.

Pornind de la acesta, se poate considera că un biosenzor constă din două traductoare: unul biochimic(materialul biologic sensibil) şi altul fizic, aflate în contact unul cu celălalt [1,2]. Traductorul biochimic asigură convertirea speciei de analizat într-un compus chimic cu o proprietate fizică care este ulterior sesizată şi transformată într-un semnal electric de către traductorul fizic. Cele două traductoare aflate în contact direct constituie un "biosenzor"(fig.1).

În acest fel, un biosenzor combină, sub forma unui singur dispozitiv analitic, sensibilitatea unui senzor chimic clasic cu selectivitatea oferită de mecanismul de recunoaştere biomoleculară.

Primul biosenzor descris în literatură, deşi acest termen nu era utilizat încă la vremea respectivă, a fost prezentat de Clark şi Lyons[3] şi constă dintr-un electrod amperometric de oxigen ce servea ca traductor fizic şi o enzimă - glucozoxidaza (GOD) - drept element sensibil (biocomponent) pentru glucoză. Astfel, în 1962, Clark şi Lyons au pus în evidenţă faptul că un analit, cum ar fi glucoza, poate fi oxidat enzimatic, acest lucru presupunând simultan consumul unui coreactant, oxigenul, şi apariţia produsului de reacţie H_2O_2 care poate fi urmărită printr-un proces electrochimic.

Diferite combinaţii de materiale biologice asociate cu diferite tipuri traductoare au dat naştere apoi conceptului larg de "biosenzor" capabil de a detecta analiţi de interes biologic.

Prof.dr.doc. CONSTANTIN LUCA, ing.SILVIA PICIOREANU, Universitatea Politehnica Bucureşti.
Facultatea de Chimie Industială

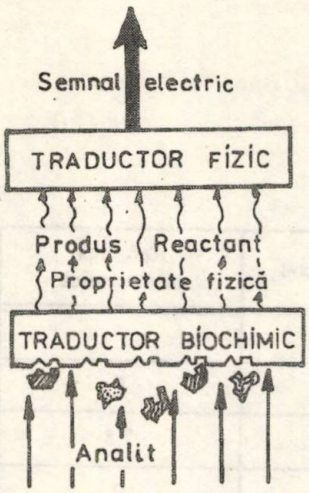


Fig.1. Reprezentarea schematică a unui biosenzor

Tipuri de biosenzori

Biosenzorii funcţionând pe baza unor procese biocatalitice (senzori enzimatici) reprezintă prima generaţie de senzori din această categorie. Ei se bazează pe reacţii chimice selective, catalizate de anumite enzime, care pot fi solubilizate şi plasate sub forma unui strat foarte subţire în imediata vecinătate a traductorului fizic sau pot fi imobilizate pe suprafaţa acestuia prin intermediul unor membrane sau geluri.

O altă clasă de biosenzori o constituie imunosenzorii. Aceştia funcţionează pe un principiu diferit, bazat pe asocierea selectivă dintre antigeni şi anticorpi, combinată cu diferite metode de detecţie (electrochimice, optice, termice etc.).

Unele dintre aceste sisteme pot funcţiona fără izolarea biocomponentului respectiv din mediul său natural. În acest caz materialul biologic este reprezentat de o cultură celulară intactă, un fragment de ţesut biologic, sau dintr-un microorganism, toate acestea fiind utilizate fără o purificare prealabilă a elementului activ. În cazul imunosenzorilor acest lucru este realizat prin utilizarea unor receptori sau a unor structuri receptoare celulare reconstituite.

Biosenzori bazaţi pe procese biocatalitice

Senzori enzimatici

Senzorii enzimatici sunt primii biosenzori apăruţi şi deci sunt cel mai bine studiaţi şi elaboraţi până în prezent. În acest caz o enzimă (sau un set de enzime) este cuplată cu un element sensibil (traductorul fizic) capabil de a detecta selectiv unul din produşii de reacţie. În general enzima este imobilizată prin tehnici adecvate [4], ca de exemplu:

- ataşarea enzimei solubilizate la o membrană permselectivă;
- adsorbţia fizică sau chimică a enzimei;
- înglobarea în geluri (poliacrilamidă, amidon, gelatină);
- legarea covalentă a enzimei pe suporturi insolubile activate sau cu ajutorul unor reactivi bifuncţionali (glutaraldehidă, carbodiimide, diizocianaţi etc).

Aceleaşi tehnici sunt folosite şi la imobilizarea enzimelor pentru bioreactoare.

În scopul măririi stabilităţii acestor biosenzori, de obicei stratul de component bioreactiv este protejat de o membrană de dializă (celofan, membrane din acetat de celuloză sau policarbonat).

A. Biosenzori electrochimici

Biosenzorii cu traductori electrochimici pot fi clasificaţi în două mari categorii: amperometrici şi potenţiometrici.

Biosenzori amperometrici

Majoritatea biosenzorilor utilizaţi în lucrările de cercetare sunt de tip amperometic. În acest caz rolul enzimei este de a produce o specie electroactivă care poate fi oxidată sau redusă pe suprafaţa electodului de lucru, dând naştere astfel unui curent electric proporţional cu concentraţia substanţei de analizat.

Aşa cum se observă şi din tabelul 1, cel mai utilizat senzor este cel bazat pe electrodul amperometric de oxigen, întrucât multe reacţii enzimatice implică un consum sau o degajare de oxigen. În acest caz enzima utilizată este o oxidază care catalizează o reacţie de tipul:

$$\text{Substrat} + O_2 \xrightarrow{\text{oxidază}} \text{Produs} + H_2O_2 \qquad (1)$$

Consumul de oxigen (sau formarea de H_2O_2, [16]) este proporţional cu concentraţia de substrat reacţionată şi poate fi urmărit cu ajutorul electodului de oxigen. Schema de principiu a unui astfel de biosenzor este prezentată în figura 2. Un exemplu este senzorul de glucoză bazat pe reacţia:

$$\text{D-Glucoză} + O_2 + H_2O \xrightarrow[\text{CAT}]{\text{GOD}} \text{Acid gluconic} + H_2O_2 \qquad (2)$$

catalizată de glucozoxidază (GOD). Peroxidul de hidrogen format inhibă activitatea glucozoxidazei şi din această cauză este necesară prezenţa catalazei (CAT) care descompune H_2O. În această reacţie au loc simultan trei modificări de concentraţii, fiecare dintre acestea putând fi utilizată pentru determinarea cantităţii de substrat reacţionat [17]:

1) reducerea concentrației de cosubstrat (O_2);
2) creșterea concenteației de H_2O_2;
3) concentrația de ioni H^+ generată prin disocierea acidului gluconic.

Tabelul 1
BIOSENZORI AMPEROMETRICI

Specia determinată	Enzimă	Produsul detectat	Referință bibliografică
Oxalat	Oxalatoxidază	H_2O_2	5
Uree	Urează	O_2	6
Glucoză	Glucozoxidază	O_2	7,8
Etanol	Alcooloxidază	H_2O_2	9
Colină	Colinoxidază	H_2O_2	10
Colesterol	Colesteroloxidază	H_2O_2	11
Glicerol	Gliceroldehidrogenază	NADH,O_2	12
Lactat	Lactatoxidază	H_2O_2	9
Fenol	Polifenoloxidază	chinonă	13
Ascorbat	Ascorbatoxidază	O_2	14
Etanol	Alcooldehidrogenază	NADH	15

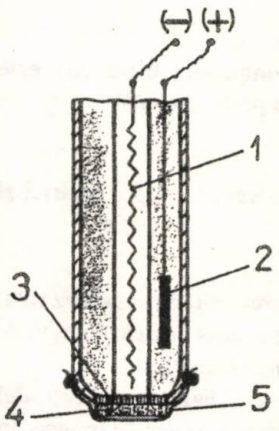


Fig. 2. Schema unui biosenzor amperometric bazat pe un electrod O_2: *1* - catod (Pt); *2* - anod (Ag); *3* - membrană permeabilă pentru O_2; *4* - strat de enzimă; *5* - membrană de dializă

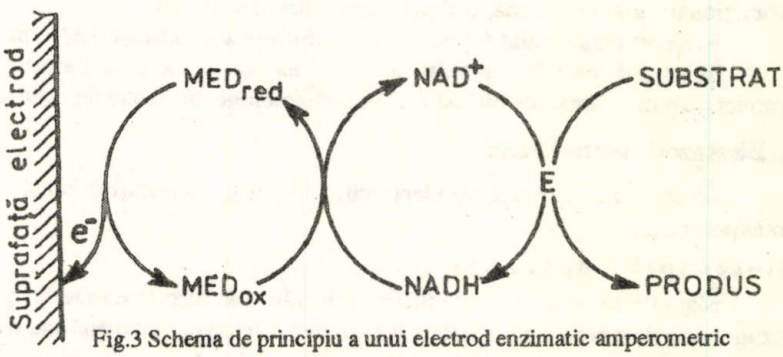


Fig.3 Schema de principiu a unui electrod enzimatic amperometric modificat cu un mediator redox

O altă categorie de biosenzori amperometrici funcționează pe principiul detecției unei coenzime. Astfel, în cazul utilizării unei dehidrogenaze drept component bioreactiv, nicotinadenindinucleotida (NAD^+) funcționează cu rol de coenzimă, conform reacției:

$$\text{Substrat} + NAD^+ \xrightarrow{\text{dehidrogenază}} \text{NADH} + \text{Produs} \qquad (3)$$

Reducerea electrochimică directă a NAD^+ pe suprafața electodului (sau oxidarea formei sale reduse NADH) nu este însă întotdeauna un proces perfect reversibil.

Din acest motiv, pentru a obține un curent direct proporțional cu concentrația de substrat reacționat, este necesară utilizarea unor mediatori redox care să faciliteze transferul de electroni între coenzima respectivă și electod (fig.3).

Compușii utilizați drept mediatori sunt de fapt sisteme redox cu un potențial redus de oxidare, capabile să reacționeze rapid cu forma redusă a coenzimei, cum ar fi: ferocianurile [18], diferite chinone coloranți organici sau feroceni modificați [19, 20].

În general însă imobilizarea efectivă a acestor mediatori pe suprafața electrodului, pentru a evita pierderile de mediator în timp, este greu de realizat, decurgând de cele mai multe ori cu o substanțială dezactivare a acestuia.

Biosenzori potențiometrici

Biosenzorii cu traductori potențiometrici pot fi utilizați în cazul în care în urma reacției enzimatice rezultă o specie chimică pentru care există un electrod potențiometric adecvat.

Majoritatea senzorilor de acest tip au la bază un electrod de *p*H care servește drept traductor fizic (tabelul 2).

Tabelul 2
BIOSENZORI POTENȚIOMETRICI

Substrat	Enzimă	Produsul detectat	Electrod	Referință bibliografică
Glucoză	Glucozoxidază	Acid gluconic	*p*H	23
Grăsimi	Lipaza	Acizi grași	*p*H	24
Penicilină	Penicilază	Acid penicilic	*p*H	21, 25
Uree	Ureză	NH^+_4 CO_2	NH^+_4 pCO_2	26 22
Oxalat	Oxalatoxidază	CO_2	pCO_2	27
Pesticide	Acetilcolinesterază Butirilcolinesterază	H^+ H^+	*p*H *p*H	28 29
Alanină	Alanindehidrogenază	NH_3	pNH_3	30
Aspartam	Aspartază	NH_3	pNH_3	31
Amigdalină	β-glucozidază	CN	CN^-	32

Se poate observa astfel ca măsurarea de *p*H constituie o altă alternativă posibilă pentru urmărirea reacției de oxidare a glucozei (ecuația 2), ca urmare a formării acidului gluconic. Asemănător, penicilina poate fi determinată cu un senzor enzimatic pe baza modificărilor de pH cauzate de formarea acidului penicilic [21,25], conform reacției:

$$\text{Penicilină} + H_2O \xrightarrow{\text{Penicilază}} \text{Acid penicilic} \qquad (4)$$

Există însă o serie de alți biosenzori potențiometrici al căror traductor fizic constă dintr-un alt electrod ion-selectiv decât cel de *p*H sau dintr-un electod gaz-sensibil (NH_3, CO_2).

Un exemplu este senzorul bazat pe reacția enzimatică de hidroliză a ureei:

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Ureză}} 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \qquad (5)$$

ai cărei produși de reacție pot participa la echilibre dependente de pH-ul soluției, ducând în final la alte specii chimice (CO_2, NH_3) care pot fi puse în evidență cu ajutorul unor electozi gaz-sensibili corespunzători.

$$NH_4^+ + HO^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O \qquad (6)$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CO_2 + H_2O \qquad (7)$$

B. Senzori bazaţi pe dispozitive semiconductoare

În ultimul timp traductorii microelectronici de tipul tranzistorilor cu efect de câmp ion-selectivi ("ion-selective field effect tranzistors" - ISFET) au căpătat o largă utilizare atât în obţinerea chemosenzorilor cât şi a biosenzorilor.

Principiul, care stă la baza construcţiei unui ISFET, constă în înlocuirea părţii metalice a unui tranzistor obişnuit cu un strat izolator (SiO_2, Si_3N_4) acoperit cu o membrană ion-selectivă. Valoarea potenţialului de poartă (V_p), care controlează curentul dintre sursă şi drenă (i_{SD}), este astfel determinată de activitatea speciei ionice din soluţie faţă de care membrana ion-selectivă este sensibilă [33]. Figura 4 prezintă schematic configuraţia unui ISFET.

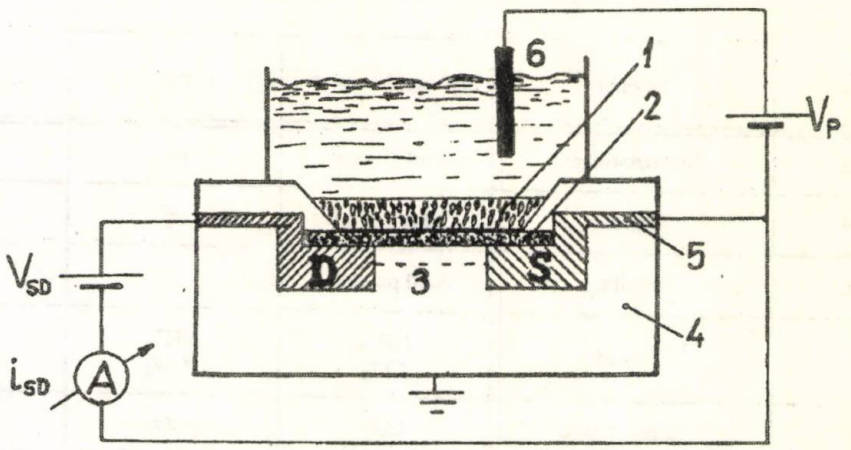


Fig.4. Schema unui tranzistor cu efect de câmp ion-selectiv:
1 - membrană ion-selectivă; *2* - izolator de poartă (SiO_2, Si_3N_4); *3* - canal; *4* - placă subţire de siliciu; *5* - colector (Al); *6* - electrod de referinţă; *S* - sursă; *D*-drenă

Avantajele utilizării unui astfel de traductor microelectronic în construcţia unui biosenzor, cum ar fi posibilitatea de miniaturizare, robusteţea şi rapiditatea răspunsului, au condus recent la obţinerea ISFET modificate enzimatic, cunoscute sub denumirea de ENFET ("enzyme-modified ISFET"), cu o mare aplicabilitate mai ales în domeniul biomedical.

Acestea constau, în general, dintr-un ISFET *p*H-sensibil, pe a cărui suprafaţă este imobilizată o enzimă.

Au apărut astfel o serie de biosenzori ENFET pentru analiza glucozei [34-36], ureei [37], penicilinei [38] şi hipoxantinei[35]. În toate aceste cazuri enzima respectivă catalizează o reacţie în cursul căreia are loc o variaţie de *p*H care este ulterior sesizată de ISFET-ul *p*H-sensibil.

C. Senzori optici (optrozi)

Lansarea pe scară largă a fibrelor optice a făcut posibilă apariţia unor noi tipuri de traductori având performanţe comparabile cu a celor electochimici şi cunoscuţi sub numele de optrozi (sau optozi).

Aceşti senzori optici au la bază fenomenele întâlnite în spectroscopia convenţională, putând pune în evidenţă modificări de fluorescenţă, adsorbţie, chimiluminescenţă, reflexie etc.

Cuplarea acestor optrozi cu un sistem enzimatic capabil să recunoască un anumit substrat a permis obţinerea unor biosenzori cu sistem de detecţie optic. Marele avantaj al acestor senzori optici constă în faptul că măsurătorile efectuate nu necesită un sistem de referinţă (spre deosebire de senzorii electrochimici unde este absolut necesar un al doilea electod cu un potenţial constant); ei pot fi uşor miniaturizaţi şi, de asemenea, pot funcţiona în medii deosebit de complexe cum ar fi sângele.

Kulp şi Camins [39] au construit un astfel de biosenzor optic pentru controlul unui proces tehnologic de fabricaţie a penicilinei. Senzorul detectează modificările de *p*H determinate de transformarea enzimatică a penicilinei în acid penicilic cu ajutorul unui optrod de *p*H pe suprafaţa căruia a fost depusă enzima penicilază împreună cu un indicator de *p*H.

Alte câteva exemple de biosenzori cu traductor optic sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

SENZORI ENZIMATICI CU TRADUCTOR OPTIC

Substrat	Enzimă	Produs detectat	Traductor	Referinţă bibliografică
Lactat	Lactatdehidrogenază Lactat monooxigenază	NADH Acetat	Fibre optice optrod-O_2	40 41
Etanol	Alcool dehidrogenază Alcooloxidaza	NADH Acetaldehidă	Fibre optice optrod-O_2	42 43,44
Glucoză	Glucozoxidază	Gluconolactonă Gluconat	optrod-O_2 optrod-*p*H	45,46 47
Colesterol	Colesteroloxidază	4-colestenonă	optrod-O_2	48
Uree	Urează	NH_3	optrod-NH_3	49
Penicilină	Penicilază	Acid penicilic	optrod-*p*H	39

D. Senzori gravimetrici

Un alt tip de biosenzori, utilizaţi însă pe scară restrânsă, au la bază cristale piezoelectrice. Astfel de dispozitive permit o detecţie a modificărilor de masă ce apar în urma unei reacţii chimice prin schimbarea frecvenţei caracteristice de rezonanţă a cristalului piezoelectric pe suprafaţa căruia este depusă enzima respectivă.

Guilbault şi colaboratorii [50] au descris un astfel de senzor bazat pe cristale piezoelectrice acoperite cu un strat de enzimă. Selectivitatea în acest caz este asigurată de formarea unui anume complex substrat-enzimă, în timp ce sensibilitatea este dată de creşterea stoichiometrică a masei dictată de ecuaţia reacţiei respective.

E. Termistori enzimatici

Detectarea absorbţiei sau degajării de căldură, ce apare în cursul unei reacţii enzimatice cu ajutorul unor termistori sensibili la variaţii mici de temperatură, este o altă posibilitate de determinare a unor analiţi de interes biologic.

Astfel de dispozitive numite "termistori enzimatici" pot fi utilizate pentru determinarea glucozei şi a penicilinei G, îndeosebi în controlul proceselor biotehnologice de fabricaţie a acestora.

Senzori bazaţi pe culturi celulare sau secţiuni de ţesuturi animale

Nu numai enzimele izolate ca atare şi celulele biologice intacte pot fi utilizatre în construcţia unui biosenzor ca traductori biochimici de recunoaştere a unuia sau mai multor substraturi. Comparativ cu enzimele izolate, acestea oferă de cele mai multe ori avantajul unei perioade de activitate mai îndelungată, ca urmare a faptului că enzimele conţinute în celulă sunt menţinute în mediul lor natural [51]. Astfel de celule sunt însă mai puţin selective, întrucât ele conţin amestecuri de enzime.

Aceleaşi performanţe sunt asigurate şi de secţiuni ale unor ţesuturi animale. Arnold şi Rechnitz [52], de exemplu, au descris un senzor de H_2O_2 care utilizează drept amestec multienzimatic o secţiune de ficat bovin de numai 0,1 mm grosime. Aceasta, conţinând o concentraţie ridicată de catalază, asigură descompunerea apei oxigenate, iar O_2 degajat este măsurat cu ajutorul unui electrod de oxigen.

Biosenzori microbiali

O direcţie recentă de dezvoltare a biosenzorilor o constituie imobilizarea unor microorganisme cum ar fi bacteriile (cu setul lor de enzime) pe suprafaţa diferiţilor traductori fizici (electrozi, ISFET etc). Acest procedeu oferă o serie de avantaje economice şi analitice faţă de senzorii enzimatici clasici şi anume: durată de funcţionare mărită, posibilitate de regenerare a stratului bioactiv, eliminarea procesului foarte complicat de izolare şi purificare a enzimei. Utilizarea bacteriilor prezintă avantaje deosebite atunci când

se pune problema utilizării mai multor sisteme enzimarice. Kobos şi colaboratorii [53] au eleborat un senzor-membrană cu bacterii pentru determinarea ionului NO_3^-. În acest scop ei au fixat pe membrana unui electrod de NH_3 bacterii de Azotobacter vinelandii care, cu ajutorul nitrato- şi nitritoreductazelor reduc ionul azotat în două trepte la amoniac:

$$NO_3^- + NADH \xrightarrow{\text{nitratoreductază}} NO_2^- + NAD^+ + H_2O \quad (8)$$

$$NO_2^- + 3NADH \xrightarrow{\text{nitratoreductază}} NH_3 + NAD^+ + 2H_2O \quad (9)$$

De asemenea Karube şi Kitagawa [54] au construit un senzor microbial pentru alcool, folosind un ISFET *p*H-sensibil drept traductor pe suprafaţa căruia au imobilizat, cu ajutorul unei membrane gaz-permeabile, bacterii acetice Gluconobacter suboxidans.

Imunosenzori

Acest nou tip de biosenzori se bazează pe reacţiile foarte specifice dintre anticorpi (*Ac*) şi antigeni(*Ag*). În acest echilibru de reacţie, soldat în final cu obţinerea unui complex antigen-anticorp, constanta de afinitate *K* joacă un rol foarte important.

$$K = \frac{[AgAc]}{[Ag] \cdot [Ac]} \quad (10)$$

Astfel, aceste reacţii au un rol deosebit în analizele biochimice în care se urmăreşte determinarea cantitativă a unuia dintre partenerii de reacţie. Tehnica determinării cantitative a unuia dintre imunoreactanţi presupune un test de competitivitate între un antigen marcat enzimatic (sau radioactiv) şi un antigen pur (care urmează a fi dozat) pentru anticorpul corespunzător care este menţinut imobilizat pe un suport. Această tehnică presupune însă trecerea printr-o succesiune de etape de lucru şi necesită de cele mai multe ori o etapă de separare foarte laborioasă.

În ultimii ani au fost concepuţi imunosenzorii care elimină acest dezavantaj [55]. Ei reunesc traductorul (electrodul), sistemul de imunoreacţie şi un indicator enzimatic în cadrul unui sistem unic permiţând urmărirea directă a reacţiei imunologice. Rechnitz şi colaboratorii [56] au realizat un imunosenzor de acest tip, în care antigenul este legat covalent de un ionofor şi este imobilizat într-o membrană de PVC (obţinându-se astfel un imunoelectrod). Modificarea potenţialului de electrod, care se observă la adăugarea în sistemul de analizat a anticorpului corespunzător, se datorează în principal modificării proprietăţilor ionoforului, atunci când anticorpul este legat sub forma complexului anticorp-antigen.

Alţi imunosenzori descrişi în literatură au drept traductor fizic sisteme de natură optică [57], cristale piezoelectrice [58], dispozitive semiconductoare [59].

Caracteristici şi limitări ale biosenzorilor

Selectrivitatea este cea mai importantă caracteristică a unui biosenzor, întrucât ea permite utilizarea acestuia într-o matrice complexă. Cu toate acestea este greu de găsit un senzor absolut specific, care să răspundă numai la analitul ce prezintă interes. Deşi bicomponentul senzorului este ales de obicei datorită excelentei sale selectivităţi faţă de substanţa de analizat, acest avantaj este de cele mai multe ori compromis prin alegerea traductorului fizic adecvat.

De asemenea, timpul de viaţă, reproductibilitatea şi stabilitatea biosenzorilor sunt limitate de sistemul biochimic ales drept biocomponent.

Sensibilitatea şi limita de detecţie a biosenzorilor sunt alte două caracteristici care pot uneori varia în sensuri opuse, limitând domeniul lor de aplicare. Spre exemplu este posibilă achiziţionarea unui biosenzor cu o bună sensibilitate, dar cu o limită de detecţie nesatisfăcătoare pentru un anumit bioproces datorită zgomotului de fond foarte ridicat.

Toate aceste caracteristici constituie criterii importante în alegerea unui biosenzor, în scopul urmăririi şi controlului unor procese biotehnologice sau medicale.

Aplicaţii ale biosenzorilor

Cea mai importantă aplicaţie tehnologică a biosenzorilor este controlul analitic al proceselor de fermentaţie în scopul optimizării acestora şi a minimizării consumului unor substanţe nutritive costisitoare. Astfel controlul concentraţiei de glucoză, etanol, lactat, cefalosporine sau peniciline reprezintă numai câţiva dintre parametrii ce pot fi urmăriţi cu ajutorul acestor biosenzori în procesele de natură biochimică.

De asemenea controlul calităţii mediului înconjurător în studii ecologice şi în special în controlul calităţii apei sunt obiective ale analizei instrumentale folosind biosenzori. Majoritatea acestor biosenzori

se bazează pe asocierea unor microorganisme cu un anumit traductor capabil să detecteze diferiţi constituenţi ai apei cum ar fi: conţinutul în săruri (fosfaţi, azotaţi, nitriţi etc), conţinutul în diferite pesticide grele toxice, conţinutul în oxigen etc.

În final un alt exemplu în care biosenzorii au căpătat o largă aplicaţie este tehnologia medicală şi studiile de fiziologie. În acest sens senzorii de glucoză şi lactat folosiţi pentru măsurători "in vivo " reprezintă o performanţă. Miniaturizarea acestor senzori pentru aplicaţii medicale este de aceea o direcţie importantă şi de mare actualitate a cercetărilor analitice, direcţie lărgită în paralel cu progresele microelectronicii.

Bibliografie

1. TURNER, A.P.F., KARUBE, I. şi WILSON, G.S. (ed.), Biosensors, Fundamentals and Applications, Oxford University Press, Oxford, 1987
2. YACYNYCH, A., American Soc. Microb., Washington, 1992
3. CLARK, L.C. şi LYONS, C., Ann.N.Y.Acad.Sci., **102**, 1962, p.29
4. KAUFFMANN, J.M. şi GUILBAULT, G.G., Biosensors - Principles and Applications (ed.Loic J.B., Coulet.R.), Marcel Dekker, New York, 1991
5. ASSOLANT-VINET, C.H., BARDELETTI, G. şi COULET, P.R., Anal.Lett., **20**, 1987, p.513
6. KIRSTEIN, D., SCHELLER, F., OLLSON, B. şi JOHANSSON, G., Anal.Chim.Acta, **171**, 1985, p.345
7. KERNEVEZ, J.P., KONATE, L. şi ROMETTE, J.L., Biotechnol.Bioeng., **25**, 1983, p.845
8. NANJO, M. şi GUILBAUL, G.G., Anal Chim.Acta, **73**, 1974, p.367
9. SCHELLER, F şi SCHUBERT, F., Biosensoren, Birkhauser, Bassel, 1989
10. MASCINI, M. şi MOSCONE, D., Anal Chim.Acta, **179**, 1986, 439
11. BERTRAND, C., COULET, P.R. şi GAUTHERON., D.C., Anal.Lett., **12**, 1979, 1477
12. KELLY, T şi CHRISTIAN, G., Analyst, Londra, **109**, 1984, p.453
13. HALL, G.F., BEST, D.J. şi TURNER, A.F.P., Enzyme Microb.Technol., **10**, 1988, p.543
14. MATSUMOTO, K., YAMADA, K. şi OSAJIMA , Y., Anal Chim.Acta, **53**, 1981, p.1974
15. KITAGAWA, Y. KITABATAKE, K., KUBO, I., TAMIYA, E., şi KARUBE, I., Anal.Chim., **218**, 1989, p.61
16. CIUCU, A., MAGEARU, V. şi LUCA, C., Anal.Lett., **18**, 1985, p.299
17. CAMMANN, K., LEMKE, U., ROHEN, A., SANDER, J., WILKEN, H. şi WINTER, B., Angew.Chem., **30**, 1991, p.516
18. DURLAT, H. COMTAT, M., MAHENC, J. şi BAUDRAS, A., J.Electroanal. Chem., **66**, 1975, p.73
19. CASS, A.E.G., DAVIS, G. FRANCIS, G.D. HILL, H.A.O., ASTON, W.J., HIGGINS, I.J.PLOTKIN, E.V., SCOTT, L.D.L. şi TURNER, A.P.F. Anal.Chem., **56**, 1984, p.667
20. CASS, A.E.G., DAVIS, G., GREEN, M.J. şi HILL, H.A.O., J.Electroanal.Chem., **190**, 1985, p.117
21. PAPARIELLO, G.J., MUKHERJI, A.K. şi SHEARER, C.M., Anal.Chem., **45**, 1973, p.790
22. RECHNITZ, G.A. şi PAPASTATHOPOULOS, D.S., Anal.Chim.Acta, **79**, 1975, p.17
23. HONOLD, D.F. şi CAMMANN,K., GBF Monogr.Ser., **10**, 1987, p.285
24. SATOH, I., KARUBE, I. şi SUZUKI, S., Anal.Chim.Acta., **106**, 1979, p.369
25. JANATA, J. şi CARAS, S., Anal.Chim., **52**, 1980, p.1935
26. GUILBAULT, G.G. şi MONTALVO, J.G., J.Amer. Chem.Soc., **92**, 1970, p.2533
27. BRADLEY, C.R. şi RECHNITZ., G.A., Anal.Lett, **19**, 1986, p.151
28. TRAN-MINH, C, PANDEY, P.C. şi KUMARAN, S., Biosens.Bioelectr., **5**, 1990, p.461
29. TRAN-MINH,C., YAMMANI,E.H., ABDUL,M.A. şi CHAVANE,D., Sensors Actuators, **15**, 1988, p.193
30. NIKOLELIS, D.P. şi HADJIIOANNOU, T.P.,Anal.Lett., 16, 1983, p.401
31. GUILBAULT, G.G., LUBRANO, G.L., KAUFFMANN, J.M. şi PATRIARCHE, G.J., Anal.Chim.Acta, 206, 1988, p.369
32. CIUCU, A., MAGEARU, V. şi LUCA, C., Anal.Lett., **22**, 1989, p.2673
33. KEKEDY, L., Senzori electrochimici metalici şi ion-selectivi, Ed.Academiei, Bucureşti, 1987
34. HONOLD, F. şi CAMMANN, K., GBF Monogr.Ser., **10**, 1987, p.285
35. GOTOH, M., SEKI, A., TAMIYA, E. şi KARUBE, I., Proc.Symp.Chem.Sensors, Electrochem.Soc., 1987, p.285
36. KIMURA, J., ITO, N., KURIYAMA,T., KIKUCHI, M., ARAI, T., şi NEGISHI, N., Proc.Symp.Chem.Sensors, Electrochem. Soc. 1987, p.327
37. BRAD, U., REINHARDT, B., RUTHER, F., SCHEPER, T. şi SCHUGERI, K., GBF Monogr.Ser., 13, 1989, p.127
38. CARAS, S şi JANATA, J., Anal.Chem., **52**, 1980, p.1935
39. KULP, T.J., CAMINS, I., ANGEL., S.M., MUNKHOLM, C., şi WALT, D.R., Anal.Chem., **59**, 1987, p.2849
40. WANGSA, J., şi ARNOLD, M.A. Anal.Chem., **60**, 1988, p.1080
41. TRETTNAK, W. şi WOLFBEIS, O.S. Anal.Lett., **22**, 1989, p.2191
42. SCHELP, C., SCHEPERS, T., şi BUCKMANN,A.F., GBF Monogr. Ser., **13**, 1989, p.263
43. VOLKL, K.P., OPITZ, Z. şi LUBBERS, D.W., Fresenius'Z Anal.Chem., **301**, 1980, p.162
44. WOLFBEIS,O.BS. şi POSCH, H.P., Fresenius'Z.Anal.Chem., **332**, 1988, p.255
45.TRETTNAK,W., LEINER, M.J.P. şi WOLFBEIS, O.S., Analyst (Londra), **113**, 1988, p.1519
46. SCHAFFAR, B.P.H. şi WOLFBEIS, O.S., Biosensors, **5**, 1990, p.137
47. GOLDFINCH, M.J. şi LOWE, C.R., Anal.Biochem., **138**, 1984, p.430
48. TRETTNAK, W. şi WOLFBEIS,O.S., Anal.Biochem., **184**, 1990, p.124
49. ARNOLD, M.A., GBF Monogr.Ser., 10,1987, p.223
50. GUILBAUT, G.G. Anal.Chem., **55**, 1983, p.1682
51. PARK, J.K., şi SUNGKIN, H., Biotechn. Bioeng., **36**, 1990, p.744
52. ARNOLD, M.A. şi RECHNITZ, G.A., Biosensors. Fundamentals and Applications (ed.Turner A.P.F., Karube I., Wilson B.S), Oxford Univ.Press, Oxford, 1987
53. KOBOS, R.K., RICE, D.J. şi FLOURNOY, D.S., Anal.Chem. **51**, 1979, p.1122
54. KARUBE, I., KITAGAWA, Y şi TAMIYA, E., Anal.Lett., **20**, 1987, p.81
55. ROBINSON, G.A., COLE, V.M., RATTLE, S.J şi FORREST, G.C., Biosensors, **2**, 1986, p.45
56. RECHNITZ, G.A. şi KEATING, M.Y., Anal.Chem., **56**, 1984, p.801
57. SUTHERLAND, R.M., DAHNE, C.şi PLACE, J.F., Anal.Lett., **17**, 1984, p.43
58. MURAMATA, H., KAJIWARA, K., TAMIYA, E. şi KARUBE, I., Anal.Chem. **59**, 1986, p.2760
59. YAMAMOTO, Y., NAGOAKA, S., TANAKA, T. şi SHIRO, T., Proc.Int.Meet. Chem.Sens., Amsterdam, 1983, p.699

Intrat în redacţie: 8 III 1993

ION SAVU
GHEORGHE MITRU
OCTAVIAN CIOBANU
VIOREL DINESCU
CRINU CIUCULESCU
PAUL PUŞCAŞU

Determinarea prin chemiluminescenţă a prezenţei microcantităţilor de substanţe toxice de luptă neuroparalitice (Sarin, Soman, VX)

Cercetări privind potenţarea reacţiei chemiluminescente

C.Z.: 661.14

A method for the chemiluminescence determination of toxical neuroparalytic fighting substances (i.e. Sarin, Soman, Vx) present in microquantities in solutions, previously characterized by gas chromatography and mass spectrometry, is presented.

The chemiluminescence system used was made up of 3 amino-phthalhydrazide (luminol) sodium perborate, an organophosphoric compound, to which the reaction-intensifying agent is added. Among the reaction intensification agents studied, a great efficiency showed the NaCl 5 M, which assured an improvement of the chemiluminescence reaction sensitivity by about 3 orders of magnitude.

Determinarea prezenţei în soluţii a alchilfosfaţilor supertoxici (sarin, soman, Vx etc) se realizează prin utilizarea fie a reacţiilor chimice, fie a reacţiilor biochimice de identificare, caracteristice acestei clase de substanţe.

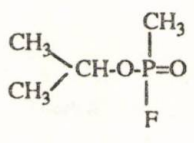
Sunt cunoscute metodele de identificare chimică, bazate pe recţiile hidroperoxidică, aldoximică, benzil-piridinică, reacţia cu alizarin sulfonatul de zirconiu etc. caracterizate printr-o sensibilitate ridicată (0,01 μg - 1 μg), dar cu o specificitate destul de redusă [1].

Metoda biochimică de determinare a prezenţei substanţelor toxice de luptă neuroparalitice bazată pe inhibarea competitivă a colinesterazei de către aceşti compuşi toxici se caracterizează printr-o sensibilitate deosebită.

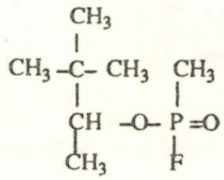
Dezavantajul metodei constă în durata mare a analizei, comparativ cu celelalte metode.

Tehnicile bazate pe chemiluminescenţă pot fi aplicate cu succes în determinarea prezenţei substanţelor toxice în mediu, datorită sensibilităţii deosebite, rapidităţii mari în execuţie, necesitând eşantioane de câteva miligrame şi o aparatură nu excesiv de scumpă [2]

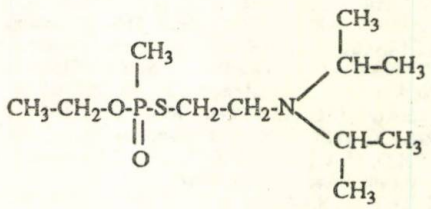
În această lucrare se propune, în principal, studierea potenţării reacţiei hidroperoxidice-varianta chemiluminescentă de determinare a microcantităţilor de metil-fluorfosfonat de izopropil(I), metil-fluorfosfonat de pinacolil (II) şi metil-etoxifosfonat de bis(1-metiletil) aminotioetil (III).



I



II



III

Ing.ION SAVU, dr.ing. OCTAVIAN CIOBANU, ing.VIOREL DINESCU, ing.CRINU CIUCULESCU, ing. PAUL PUŞCAŞU, Ministerul Apărării Naţionale; dr. ing.GHEORGHE MITRU, Rompiro-RA

Partea experimentală

Lucrările experimentale desfăşurate au vizat următoarele aspecte:

- caracterizarea compuşilor organofosforici studiaţi, prin gaz-cromatografie şi spectrometrie de masă;
- executarea de măsurători ale intensităţii luminoase în varianta clasică chemiluminescentă a reacţiei hidroperoxidice de identificare a compuşilor organofosforici;
- folosirea unor compuşi chimici pentru potenţarea reacţiei chemiluminescente, în scopul îmbunătăţirii sensibilităţii metodei de identificare.

Caracterizarea compuşilor (I), (II) şi (III) s-a efectuat utilizând cuplajul GC-MS tip FISONS-QMD-1000.

Caracteristicile coloanei capilare OV-1: lungime 25 m, film-faza-0,4-0,5 μm.

Temperatura programată: 60°C - 2 min, 60°C, rata-20°C/min.

Temperatura maximă: 310°C.

Efluent utilizat - heliu; volumul probei injectate - 1 μl; tipul injectorului - ON-COLUMN; valoarea curentului de ionizare 70 eV; temperatura camerei de ionizare +200°C; temperatura interfeţei +250°C.

Măsurătorile de chemiluminescenţă au fost executate cu un aparat realizat de autori, care asigură conversia: energie luminoasă - energie electrică [3].

Reactivii utilizaţi în sistemul chemiluminescent sunt:

-soluţia *A*: - 3-aminoftalhidrazida (luminol) - 5.10^{-3} M;
- fosfat trisodic (Na_3PO_4) - $2,5.10^{-2}$ M;
- acid etilendiaminotetraacetic (EDTA) - 2.10^{-4} M;

- soluţia *B*: - perborat de sodiu - 0,1 M;
- reactivi de potenţare: NaCl, KCl, $NaNO_3$, NaF, KI, KBr, Cl s-au adăugat în soluţia *A*.

Prin utilizarea soluţiilor de reactivi proaspăt preparate, se asigură o bună reproductibilitate a rezultatelor. Pentru prepararea soluţiilor *A* şi *B* s-a utilizat apă bidistilată, cu o conductivitate de 3,2 μS.

Amestecurile folosite la determinările emisiilor chemiluminescente au fost constituite din 2 ml. soluţie A, 0,1 ml soluţie B, la care s-au adăugat, cu o microseringă HAMILTON, volume de 10 μl soluţii metanolice de compuşi organofosforici.

Intensitatea chemiluminescenţei s-a exprimat sub formă de emisie specifică în unităţi relative.

Având în vedere influenţa agitării asupra determinărilor chemiluminescente, s-a urmărit menţinerea constantă a acestui parametru.

Rezultate şi discuţii

S-au obţinut, conform cromatogramelor din figurile 1, 2 şi 3, următorii timpi de retenţie:

- compusul I - 1,88 min.;
-compusul II - 4,63 min.;
- compusul III - 10,10 min.

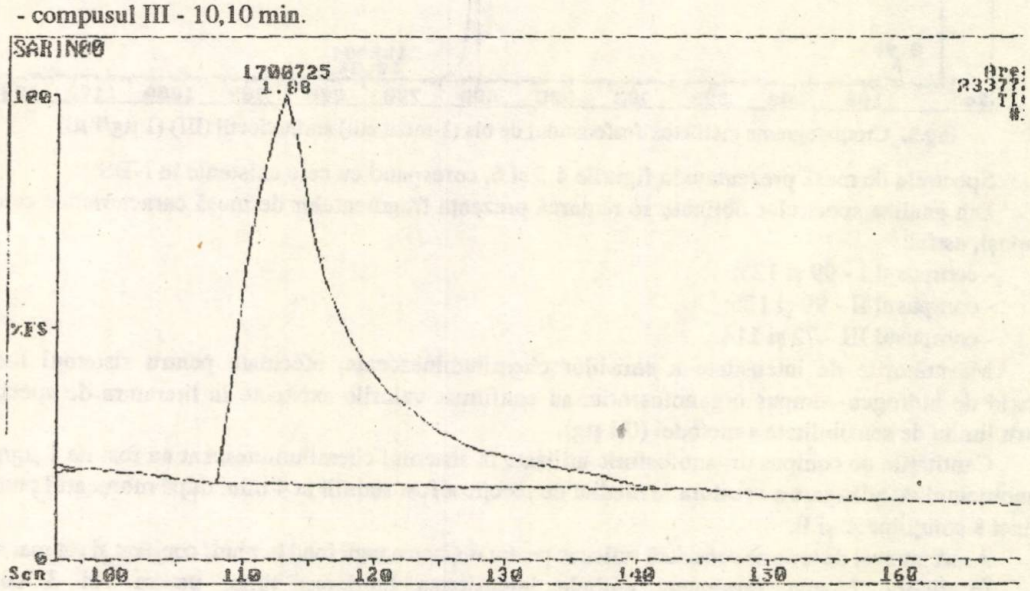


Fig.1 Cromatograma metilfluorfosfonatului de izopropil (I) (1 μg/1 μl)

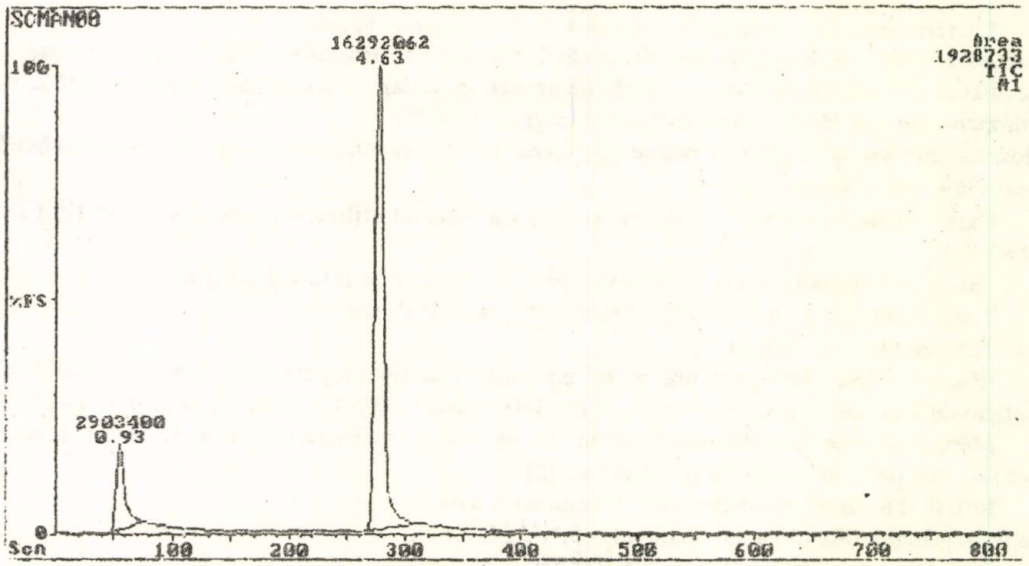


Fig.2. Cromatograma metilfluorfosfonatului de pinacolil (I) (1 μg/1 μl)

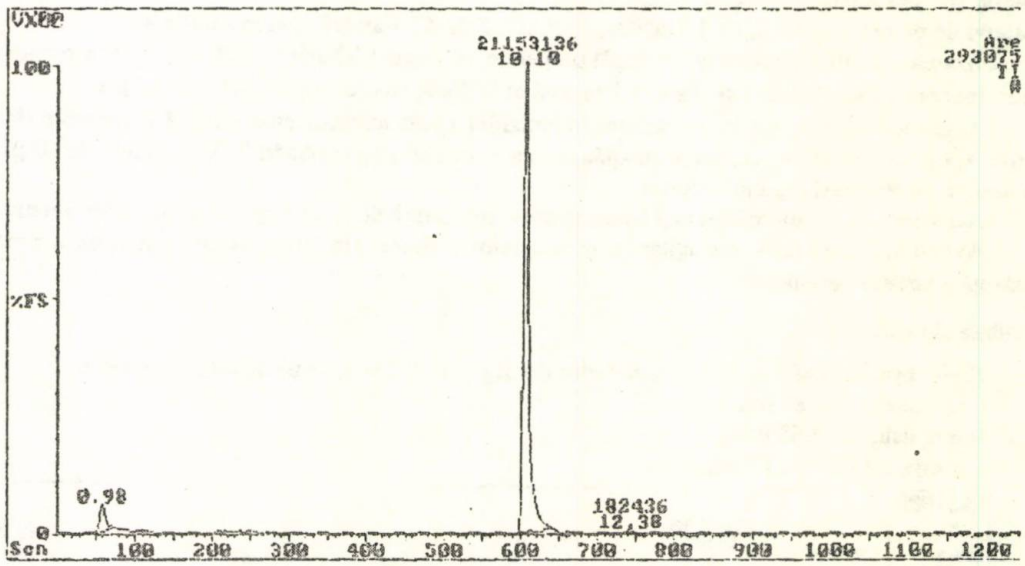


Fig.3. Cromatograma metiletoxifosfonatului de bis (1-metil etil) aminotioetil (III) (1 μg/1 μl)

Spectrele de masă prezentate în figurile 4,5 şi 6, corespund cu cele existente în NBS.

Din analiza spectrelor obţinute se remarcă prezenţa fragmentelor de masă caracteristice celor trei compuşi, astfel:

- compusul I - 99 şi 125;
- compusul II - 99 şi 126;
- compusul III - 72 şi 114.

Măsurătorile de intensitate a emisiilor chemiluminescente, efectuate pentru sistemul luminol-peroxid de hidrogen-compus organofosforic, au confirmat valorile existente în literatura de specialitate pentru limita de sensibilitate a metodei (0,1 μg).

Cantităţile de compus organofosforic utilizate în sistemul chemiluminescent au fost de 1 μg/probă, iar momentul de adăugare a acestora în mediul de reacţie a fost stabilit la 4 min. după momentul punerii în contact a soluţiilor A şi B.

Acest interval de timp se consideră suficient pentru obţinerea unui fond luminos constant şi cât mai scăzut.

În figura 7 sunt prezentate curbele intensitatea luminoasă-timp, pentru cei 3 compuşi organofosforici studiaţi.

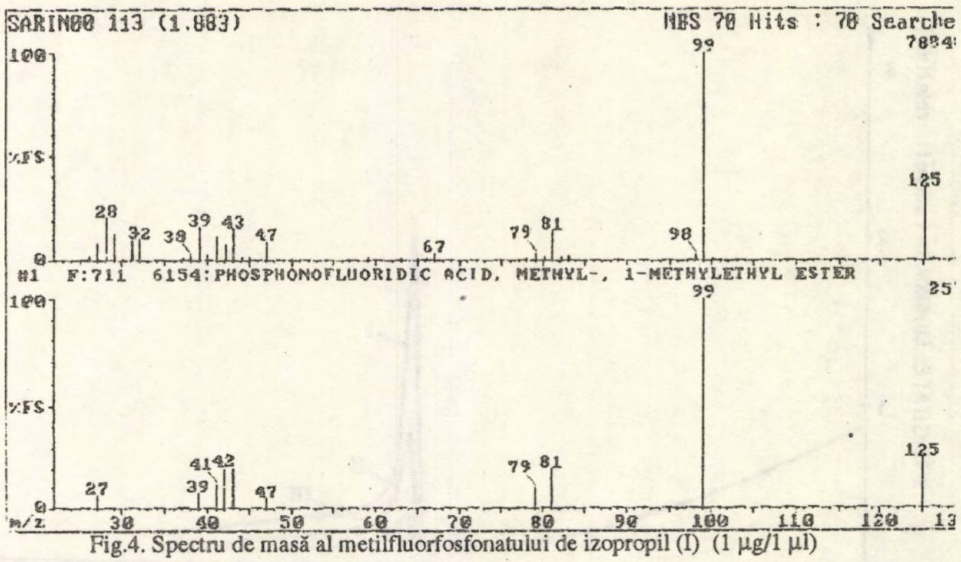


Fig.4. Spectru de masă al metilfluorfosfonatului de izopropil (I) (1 μg/1 μl)

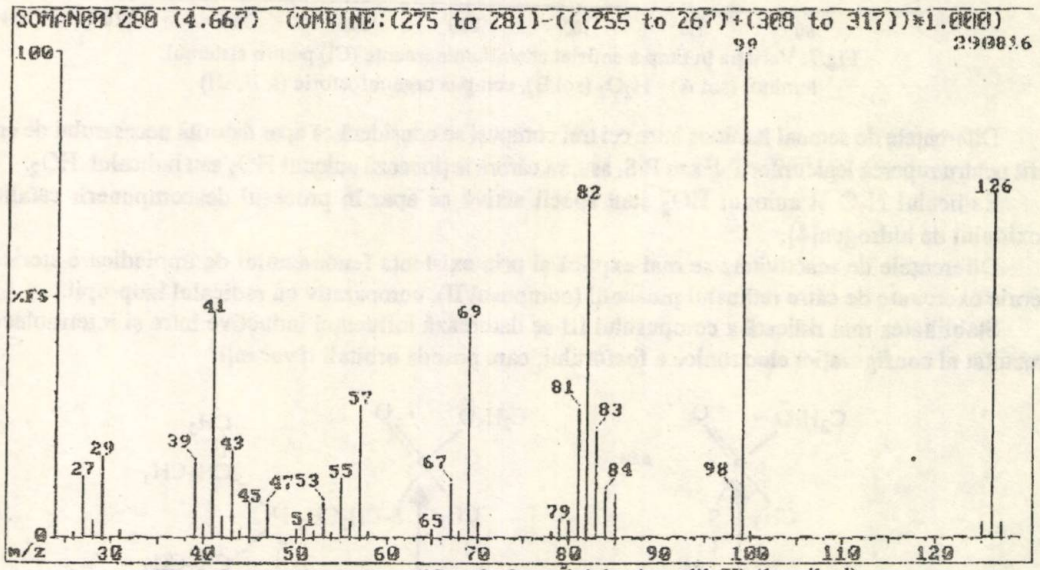


Fig.5. Spectru de masă metilfluorfosfonatului de pinacolil (II) (1 μg/1 μl)

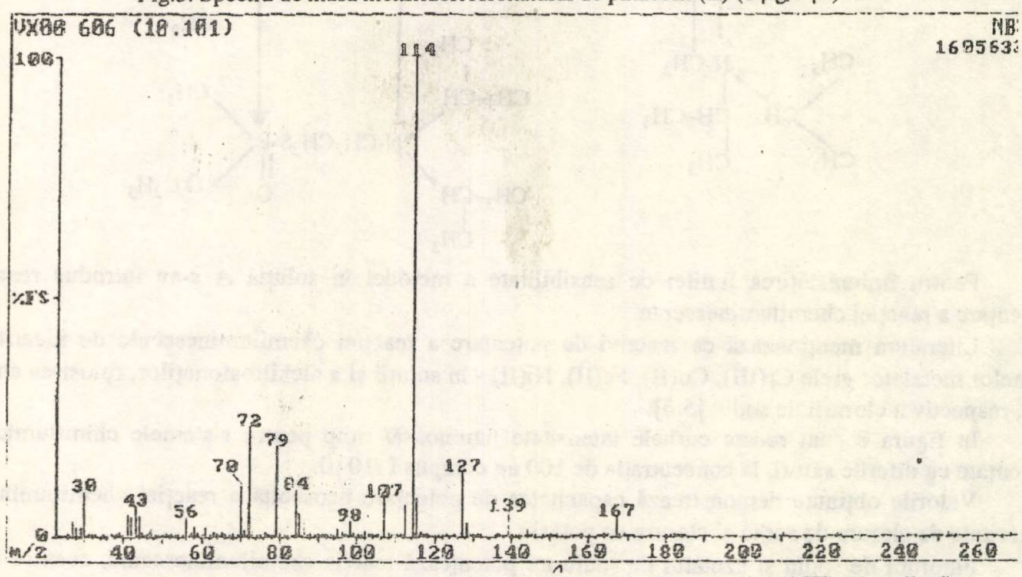


Fig.6. Spectrul de masă al metiletoxifosfonatului de bis(1-metil etil) aminotioetil(III) (1 μg/1 μl)

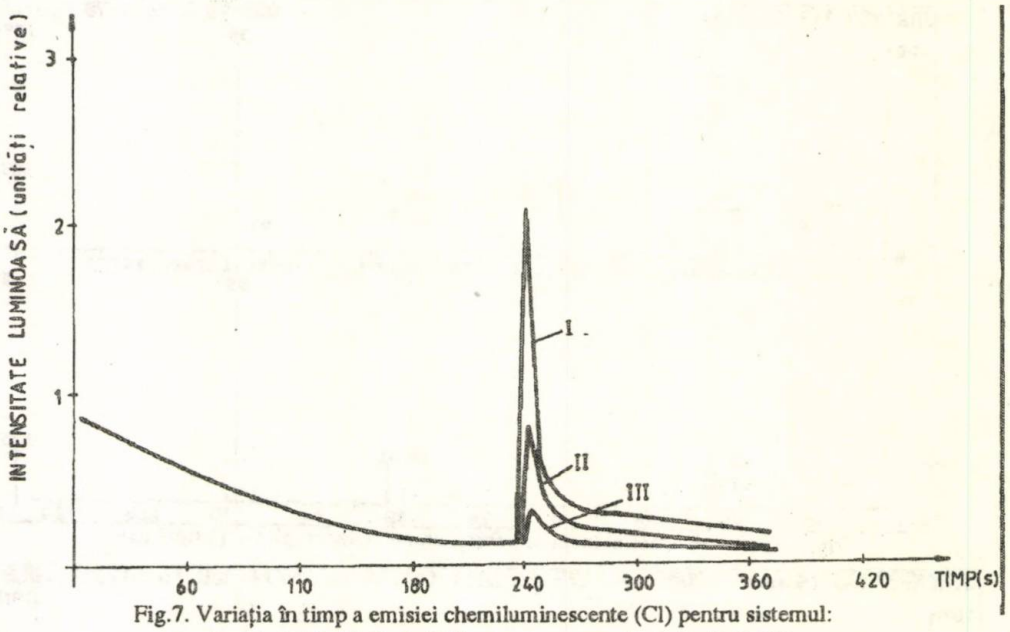


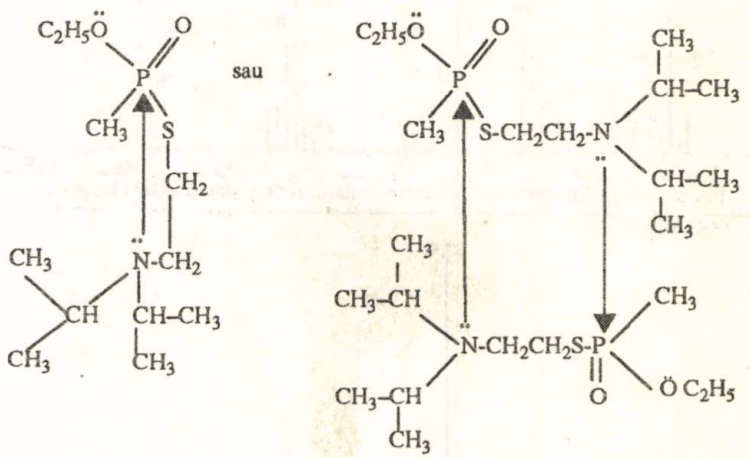
Fig.7. Variaţia în timp a emisiei chemiluminescente (Cl) pentru sistemul: luminol (sol.A) - H_2O_2 (sol.B), compus organofosforic (I, II, III)

Diferenţele de semnal luminos între cei trei compuşi se consideră că apar datorită necesarului de energie diferit pentru ruperea legăturilor P-F sau P-S, asupra cărora acţionează anionul HO_2^- sau radicalul $.HO_2$.

Radicalul H_2O şi anionul HO_2^- sunt specii active ce apar în procesul descompunerii catalitice a peroxidului de hidrogen[4].

Diferenţele de reactivitate se mai explică şi prin existenţa fenomenului de împiedicare sterică mai puternic exercitate de către radicalul pinacolil (compusul II), comparativ cu radicalul izopropil.

Stabilitatea mai ridicată a compusului III se datorează influenţei inductive intra şi intermoleculare, ca rezultat al configuraţiei electronice a fosforului, care posedă orbitali *d* vacanţi:



Pentru îmbunătăţirea limitei de sensibilitate a metodei în soluţia A s-au introdus reactivi de potenţare a reacţiei chemiluminescente.

Literatura menţionează ca reactivi de potenţare a reacţiei chemiluminescente de identificare a urmelor metalelor grele Cr(III), Co(II), Fe(II), Ni(II) - în soluţii şi a alchilfosfonaţilor, folosirea anionului Br^-, respectiv a clorurii de sodiu [5.6].

În figura 8 sunt redate curbele intensitate luminoasă/ timp pentru sistemele chimiluminiscente potenţate cu diferite săruri, la concentraţia de 100 ng compus I /10 µl.

Valorile obţinute demonstrează capacitatea de potenţare deosebită a reacţiei chemiluminescente exercitate de clorura de sodiu şi clorura de potasiu.

Fluorura de sodiu şi azotatul de sodiu nu potenţează reacţia chemiluminescentă, ceea ce elimină ipoteza potenţării de către cationii Na^+.

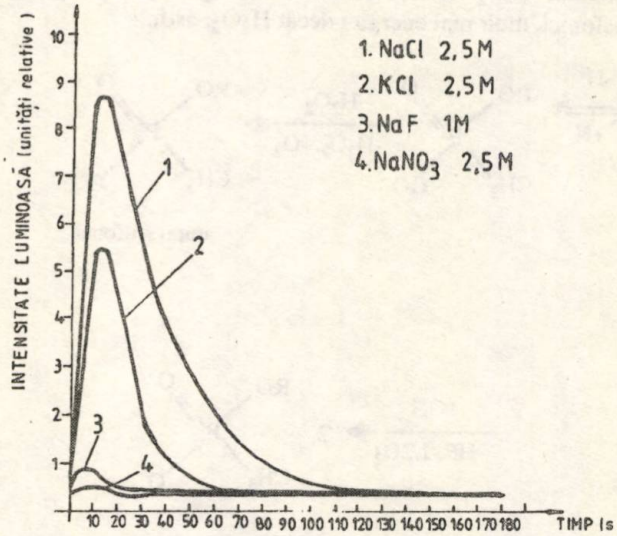


Fig. 8. Variația intensității luminoase/timp, funcție de natura compusului chimic de potențare

Folosirea KI sau KBr, ca agenți de potențare s-a dovedit ineficace obținându-se fonduri luminoase cu valori mari ale intensității pe timp îndelungat.

Adăugarea compusului organofosforic nu a influențat forma curbei semnal luminos-timp.

Explicația pe care autorii o iau în considerație este că anionul I- reacționează catalitic cu H_2O_2 în sistem redox, conform reacțiilor:

$$H_2O_2 + 2\,I^- + 2\,H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4\,H_2O$$

$$I_2 + H_2O_2 + 2\,H_2O^+ \longrightarrow 2I^- + 2\,H_3O + O_2$$

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$$

iar anionul Br^- formează complexul Br^- - Me (impurități) -H_2O_2, complex ce facilitează transferul de electroni în reacția cu luminolul.

Eficacitatea potențării reacției chemiluminescente crește cu sporirea concentrației de NaCl în mediul de reacție.

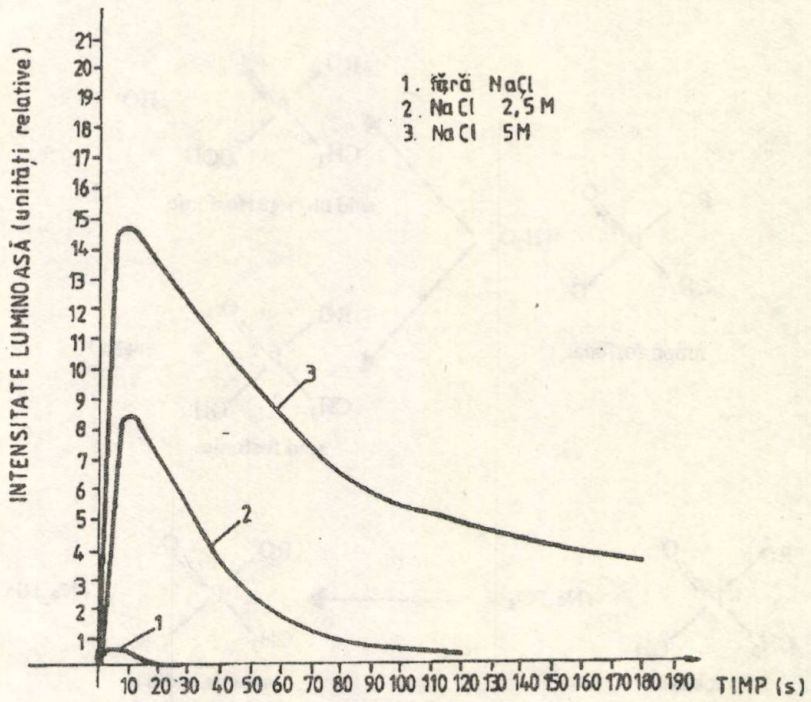


Fig. 9. Eficacitatea potențării reacției chemiluminescente în funcție de concentrația NaCl utilizată

În figura 9 sunt prezentate valorile semnal luminos/timp obținute prin varierea concentrației de NaCl în sistemul chemilminescent: luminol (+ NaCl) - H_2O_2 - compus I.

Probele s-au executat la o concentrație de 100 mg compus I/10 µl.

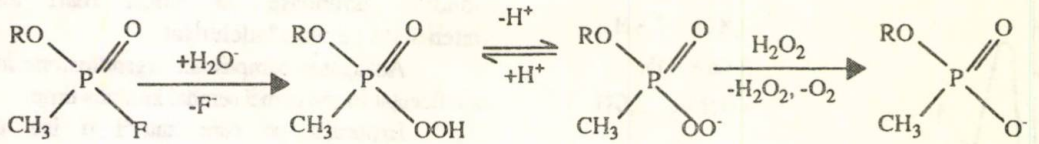
În figura 9 se poate remarca creșterea substanțială a intensității chemiluminescentei datorată prezenței NaCl 5 M în soluția A.

O altă cauză, care a determinat alegerea NaCl ca agent de potențare, în dauna KCl, a fost solubilitatea mai ridicată a primei substanțe, față de cea de-a doua, în soluția A.

Limitele de sensibilitate obținute la determinarea chemiluminescentă a alchilfosfonaților prin potențare cu NaCl 5M, au fost de 0,5 ng/10 µl pentru compusul I și 1 ng/10 µl pentru compusul II (pentru compusul III nu s-au decelat efecte de potențare a chemiluminescență la utilizarea NaCl).

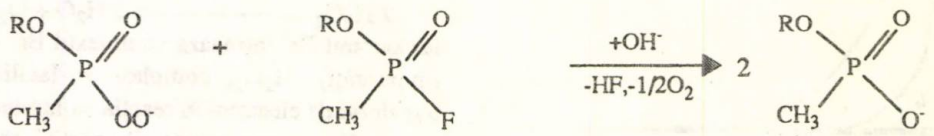
Pentru a formula o ipoteză privind mecanismul potențării reacției chemiluminescente este necesară prezentarea etapelor ce au loc în absența agentului de potențare.

Într-o prima etapă, are loc atacul anionului $\bullet HO_2^-$ sau a radicalului $\bullet HO_2$ asupra compușilor organofosforici, cu formare de acizi monoperfosfonici, mult mai energici decât H_2O_2, astfel:

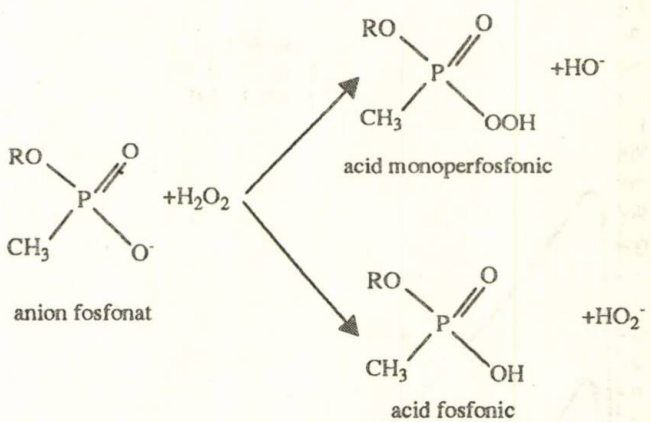


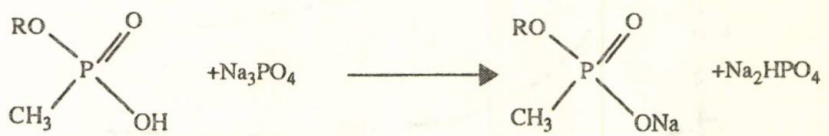
(compus I,II) acid monoperfosfonic anion fosfonat

sau

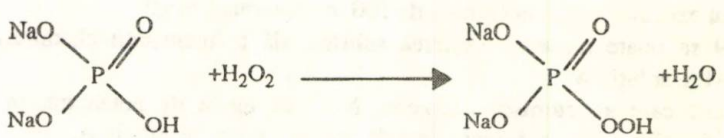


Datorită existenței anionului fosfonat, peroxidului de hidrogen și a Na_3PO_4, devine posibilă apariția unor derivați, conform reacțiilor:



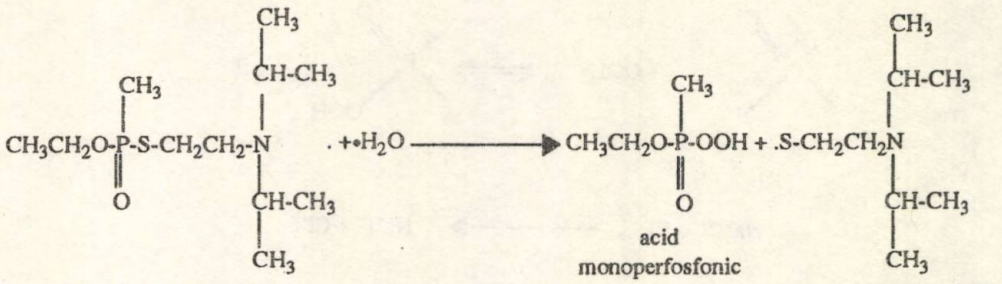


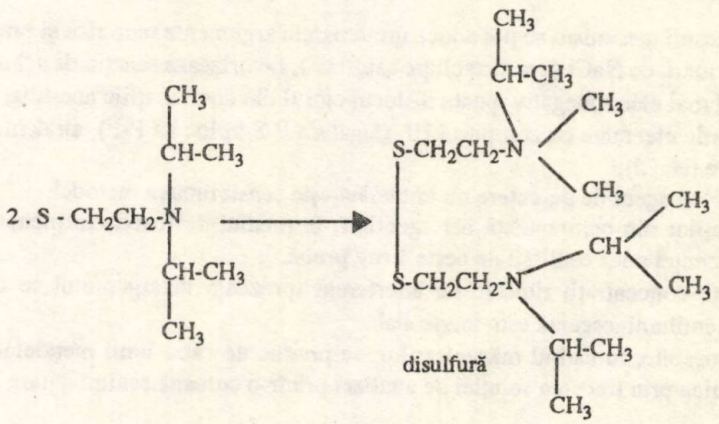
acid fosfonic — sarea de sodiu a acidului fosfonic



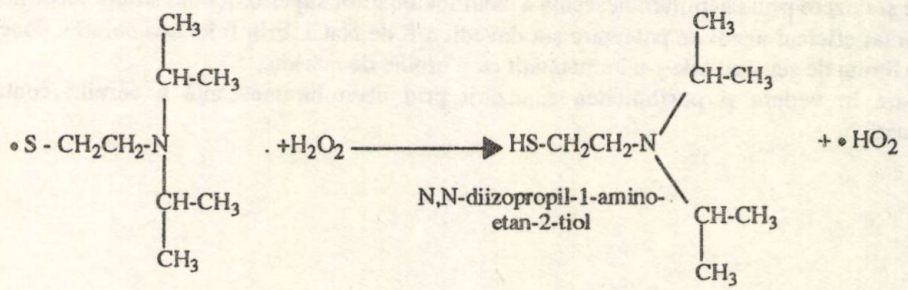
sarea disodică a acidului monoperfosforic

Pentru compusul III se poate imagina următorul mecanism:



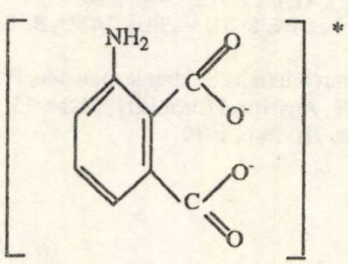


sau



unde radicalul $\bullet HO_2$ reintră în reacție și atacă o noua moleculă de compus III.

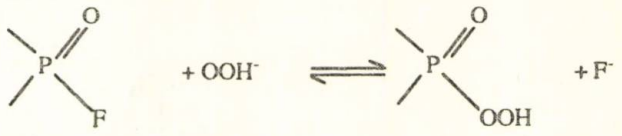
Urmează atacul concertat al acizilor monoperfosfonici și al acizilor monoperfosforici asupra luminolului, cu formarea dianionului excitat, având structura:



Dezexcitarea acestui compus se desfășoară rapid, cu emisie de lumină proporțională cu concentrația substanței organofosforice ce s-a adaugat în mediu de reacție.

Diferența dintre fondul luminos obținut prin atacul peroxidului de hidrogen asupra luminolului și semnalul chemiluminescent ce apare la adăugarea compusului organofosforic, demonstrează potențialul de oxidare mult mai ridicat al acidului monoperfosfonic, comparativ cu cel al H_2O_2.

În această situație acțiunea de potențare a NaCl se poate explica prin existența unui mecanism de schimb ionic între F^- și Cl^-, conform reacțiilor:



În favoarea acestui mecanism se pot aduce următoarele argumente teoretice şi practice:

- concentraţia mare de NaCl (practic soluţie saturată), favorizează reacţia de schimb ionic;
- fluorul, fiind mai electronegativ, poate dislocui clorul din combinaţiile acestuia;
- experimentările efectuate cu compusul III, (legătura P-S în loc de P-F), au demonstrat ineficienţa agentului de potenţare (NaCl);
- prezenţa NaF ca agent de potenţare nu îmbunătăţeşte sensibilitatea metodei.

Prezenţa fosfaţilor din componenţa detergenţilor, în mediul de reacţie influenţează determinările numai în situaţia existenţei unor cantităţi de peste 1 mg/probă.

Chiar la aceste concentraţii ridicate de interferent (prezenţa detergentului se observă cu ochiul liber) semnalul de chemiluminescenţă este foarte slab.

Perturbaţii deosebite, în cadrul măsurătorilor, se produc de către ionii metalelor grele, însă acest neajuns se poate elimina prin trecerea soluţiei de analizat printr-o coloană schimbătoare de ioni.

Concluzii

Cercetările efectuate au evidenţiat posibilitatea îmbunătăţirii limitei de sensibilitate a metodei de identificare şi dozare prin chemiluminescenţă a alchilfosfonaţilor supertoxici din soluţii alcoolice.

Cel mai eficient agent de potenţare s-a dovedit a fi de NaCl. Prin folosirea soluţiei concentrate de NaCl (5M) limita de sensibilitate s-a îmbunătăţit cu 3 ordine de mărime.

Se are în vedere şi posibilitatea analizării prin chemiluminescenţă a aerului contaminat cu alchilfosfonaţi.

Bibliografie

1. GANEA, I., Substanţe toxice de luptă, Ed.Academia Militară, 1971, p.240
2. OLINESCU, R., Rev.Chim(Bucureşti), **41**, nr. 11-12, 1990, p.865
3. MITRU, G., CIOBANU, O., SAVU, I., DINESCU, V., PUŞCAŞU, P., SONU, M., SAVU, T., Rev.Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 6, p. 585
4. GIGUERE, P.A., Complements au nouveau traite de chimie minerale, Paris, **4**, 1975, p. 77, 88, 97
5. BAUSE, D.E., şi PETTERSON , H.H., Analytical Chemistry, **51**, nr. 13, 1979, p. 2288
6. FRITSCHE, U., Brevet Germania, nr. 2806046, 1979

Intrat în redacţie: 18 IV 1995

MARIA NICOLA
TEODORA BADEA

Comportarea anodică a unor metale în sistemul metanol-apă-acid sulfuric

C.Z.:620.193.9

The paper presents the results of a study regarding the anodic behaviour of aluminium (99,8%), nickel (99,9%) and steel (C-0.1%; Si - 0.3%; Mn - 0.5%) in the CH_3OH-H_2SO_4-H_2O system. The typical behaviour of active - passive transition metals is revealed, rendering obvious the part played by water in the anodic passivation process. At high anodic polarisation (i.e. in excess of 1000 mV/ECS), the pitting attack, determined by CH_3OH oxidation products (especially HCOOH), is rendered evident.

Pasivarea metalelor în medii organice este deseori legată de prezența apei, moleculele acesteia acționând ca donori de oxigen în procesul de pasivare, astfel că formarea unui film pasiv stabil pe suprafața metalică este posibilă numai în soluții cu o anumită concentrație specifică de apă [1-6].

Pasivarea anodică a unor metale observată în soluții de metanol și acid sulfuric de diferite concentrații poate fi datorată fie oxigenului provenit din ionii SO_4^{2-}, așa cum arată Evans [7], fie unor specii hidroxidice provenite din moleculele de apă existente în aceste soluții [8]. La polarizații anodice accentuate, în aceste soluții unele metale prezintă atac pitting [3,9,10]. Acest tip de atac este de obicei observat la potențiale la care are loc oxidarea metanolului, produsele de oxidare ale acestuia (HCHO și HCOOH) fiind considerate deseori ca agenți de pitting [11]. Un rol însemnat în acest proces revine, de asemenea, conținutului de apă din soluție, aceasta determinând uneori natura procesului de electrod [12-15].

Scopul acestei lucrări îl constituie studiul comportării anodice a nichelului, aluminiului și oțelului în soluții de metanol și acid sulfuric de diferite concentrații (deci implicit conținut diferit de apă).

Metoda experimentală

Studiile experimentale s-au efectuat pe baza curbelor de polarizație anodică trasate în regim potențiostatic. S-a folosit un potențiostat Radelkis OH-405 cuplat cu un înregistrator X-Y. Viteza de variație a potențialului a fost de 10 mV/min.

S-au efectuat măsurători pe probe din Al (99,8%), Ni (99,9%) și oțel (C - 0,1%; Si - 0,3%, Mn - 0,5%), cu suprafața de lucru de 0,2 cm^2 prelucrate prin lustruire mecanică (cu hârtie de șmirghel 3/0), degresare chimică (cu sodă calcinată) și spălare cu apă distilată. Înaintea înregistrării fiecărei curbe anodice, probele au fost supuse unei polarizări catodice, în soluția de studiat, timp de 15 min, la un potențial de -1,8 V/ECS.

Celula de polarizație, compartimentată, a avut drept contraelectrod un electrod de platină lucioasă cu suprafața de 1 cm^2. Măsurătorile de potențial au fost realizate în raport cu electrodul de calomel saturat (E.C.S.). Temperatura: 20 ± 1°C.

Dr. ing. MARIA NICOLA, dr. ing. TEODORA BADEA, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Rezultate şi discuţii

Studiile experimentale, care au urmărit influenţa cantităţii de H_2SO_4 (şi implicit de H_2O) asupra comportării anodice a aluminiului, nichelului şi oţelului, au relevat, pentru toate cele trei metale, o comportare tipică de metale activ-pasive.

Comportarea anodică a aluminiului în sistemul CH_3OH-H_2SO_4-H_2O este relevată de curbele anodice prezentate în figura 1.

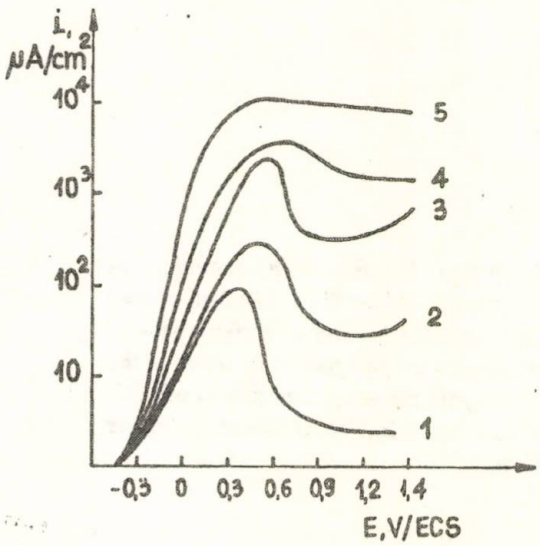


Fig. 1. Curbe de polarizare anodică pe aluminiu în soluţii de CH_3OH+H_2SO_4. Concentraţia H_2SO_4: *1* - 0,01 N; *2* - 0,05 N; *3* - 0,1 N; *4* - 0,2 N; *5* - 0,5 N

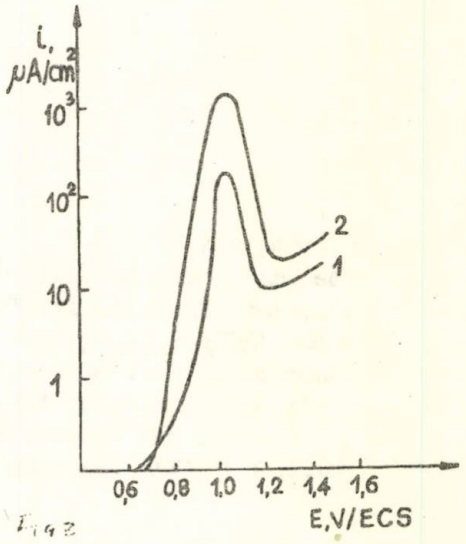


Fig. 2. Curbe de polarizare anodică pe platină în soluţii de CH_3OH + H_2SO_4 0,2 N (curba 1) şi CH_3OH + H_2SO_4 0,1 N (curba 2)

Se observă că pornind din jurul valorii potenţialului staţionar (≅-380 mV/ECS), polarizarea anodică duce la creşterea bruscă a curentului, care la valori ce depăşesc 100 mV/ECS (în funcţie de concentraţia soluţiilor) să scadă, metalul trecând în stare pasivă, stare ce se menţine până la potenţiale de circa 1000 mV/ECS.

Curentul de dizolvare în stare pasivă (i_p) şi curentul critic de pasivare (i_{cr}) scad, în general, cu scăderea concentraţiei de acid sulfuric. La concentraţii mai mari de 0,2 N H_2SO_4 nu se mai observă o scădere a curentului anodic, ci numai o valoare limită a acestuia.

Pasivarea mai accentuată a aluminiului în soluţiile cu concentraţie mai mică de H_2SO_4 (implicit cantitatea mai mare de H_2O) poate fi legată de existenţa unei cantităţi mai mari de molecule de apă "libere", capabile să producă pasivarea [14]. Aceasta evidenţiază faptul că în procesul pasivării aluminiului în soluţii de metanol-acid sulfuric-apă ponderea mai însemnată revine unor specii hidroxidice şi în al doilea rând ionilor SO_4^{2-}.

La polarizaţii anodice mai mari de 1000 mV/ECS a fost observată apariţia atacului pitting al aluminiului, cu atât mai accentuat cu cât cantitatea de apă din soluţie este mai mare (concentraţii mai mici de H_2SO_4). Acest atac pitting, ce apare la potenţiale mai mari de circa 900 mV/ECS, este datorat produselor de oxidare anodică a metanolului, respectiv HCHO şi HCOOH, considerate deseori ca agenţi de pitting. Atacul pitting, mai accentuat în soluţiile cu conţinut mai mare de apă, poate fi fustificat de creşterea gradului de disociere a HCOOH cu formarea ionului $HCOO^-$, considerat ca principalul agent de pitting [11].

Existenţa produşilor de oxidare ai CH_3OH la potenţiale de peste 900 mV/ECS poate fi evidenţiată de figura 2, care prezintă curbe de polarizaţie anodică pe platină lucioasă în soluţie de CH_3OH + H_2SO_4.

Se observă, pe curba anodică trasată pe platină, existenţa unui maxim de curent corespunzător oxidării metanolului în jurul valorii de 800-900 mV/ECS. Pe aluminiu, la acest potenţial a fost evidenţiat atacul pitting.

Comportarea anodică a nichelului şi oţelului în soluţii de CH_3OH-H_2SO_4-H_2O de diferite concentraţii este prezentată în figurile 3 şi 4.

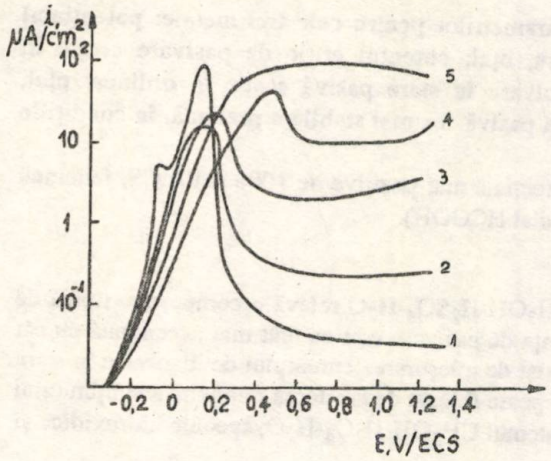


Fig. 3. Curbe de polarizare anodică pe nichel în soluții de $CH_3OH + H_2SO_4$. Concentrațiile H_2SO_4: *1* - 0,05 N; *2* - 0,2 N; *3* - 0,5 N; *4* - 1,0 N; *5* - 2 N

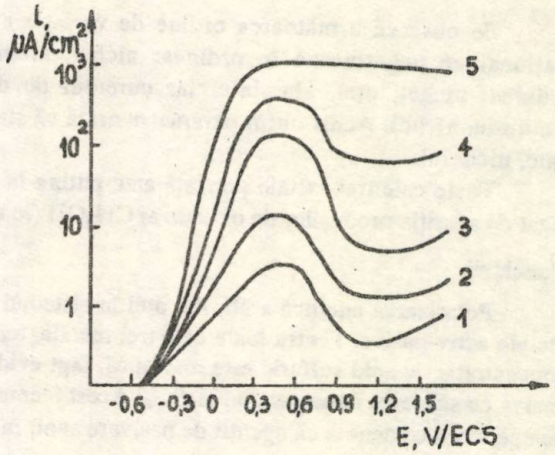


Fig. 4. Curbe de polarizare anodică pe oțel în soluții de $CH_3OH + H_2SO_4$. Concentrațiile H_2SO_4: *1* - 0,01 N; *2* - 0,1 N; *3* - 0,2 N; *4* - 0,5 N; *5* - 1 N

Alura curbelor de polarizație este asemănătoare celor obținute pe aluminiu cu precizarea că potențialul staționar este mai pozitiv pe nichel (≅- 150 mV/ECS) și mai negativ pe oțel (≅- 500 mV/ECS), iar curentul critic de pasivare este mai mic pentru ambele metale. Și pentru aceste metale se observă o accentuare a tendinței de pasivare cu scăderea concentrației de acid sulfuric fapt explicat, de asemenea, de creșterea conținutului de apă.

Polarizarea anodică la peste 1000 mV/ECS duce la apariția atacului pitting atât pe Ni, cât și pe oțel, cu atât mai accentuat cu cât concentrația de H_2SO_4 este mai mică, fenomen similar cu cel observat pe aluminiu.

În soluțiile concentrate în H_2SO_4 chiar la polarizații anodice mari nu s-a observat atac pitting pentru cele trei metale, ceea ce confirmă rolul însemnat al ionului $HCOO^-$ în producerea acestui tip de atac.

Parametrii electrochimici mai importanți, privind oxidarea anodică a celor trei metale studiate, sunt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI PRIVIND OXIDAREA ANODICĂ A ALUMINIULUI, NICHELULUI ȘI OȚELULUI ÎN SISTEMUL CH_3OH-H_2SO_4-H_2O

Parametrul electrochimic	Metalul	Concentrația H_2SO_4, N						
		0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2
E_s, V/ECS	Al	-0,380	-0,375	-0.370	-0,380	-0,375	-	-
	Ni	-	-0,150	-	-0,150	-0,160	-0,150	-0,155
	Oțel	-0,520-	-	0,520	-0,515	-0,500	-0,510	-
i_{cr}, mA/cm²	A	0,13	0,32	3,16	4,46	12,5	-	-
	Ni	-	0,08	-	0,025	0,05	0,06	0,09
	Oțel	0,003	-	0,019	0,158	0,354	0,89	-
E_p, V/ECS	Al	0,320	0,420	0,500	0,510	0,6	-	-
	Ni	-	0,150	-	0,180	0,260	0,460	-
	Oțel	0,530	-	0,450	0,460	0,470	0,480	-
i_p, μA/cm²	Al	3,54	36,3	398	1524	9550	-	-
	Ni	-	1,12	-	1,40	2,45	9,54	79,4
	Oțel	1,12	-	1,58	3,98	56,2	890	-

Se observă următoarea ordine de variație a parametrilor pentru cele trei metale: potențialul staționar se negativează în ordinea: nichel, aluminiu, oțel; curentul critic de pasivare crește în ordinea: nichel, oțel, aluminiu, iar curentul de dizolvare în stare pasivă scade în ordinea: oțel, aluminiu, nichel. Acest ultim parametru arată că starea pasivă cea mai stabilă o prezintă, în condițiile date, nichelul.

Toate cele trei metale prezintă atac pitting la potențiale mai pozitive de 1000 mV/ECS, fenomen legat de apariția produșilor de oxidare ai CH_3OH (în special HCOOH).

Concluzii

Polarizarea anodică a Ni, Al, oțel în sistemul CH_3OH-H_2SO_4-H_2O relevă o comportare tipică de metale activ-pasive. Pentru toate cele trei metale, tendința de pasivare este cu atât mai accentuată cu cât concentrația de acid sulfuric este mai mică, fapt evidențiat de micșorarea curentului de dizolvare în stare pasivă cu scăderea concentrației H_2SO_4. Acest fenomen poate fi legat de creșterea implicită a conținutului de apă, ceea ce denotă că agenții de pasivare sunt, în sistemul CH_3OH-H_2O_4-H_2O, speciile hidroxidice și mai puțin ionii SO_4^{2-}.

Polarizarea anodică avansată (la peste 1000 mV/ECS) duce la apariția atacului pitting, cu atât mai avansat cu cât concentrația H_2SO_4 este mai mică. Acest fapt poate fi legat de creșterea gradului de disociere a HCOOH (produsul principal de oxidare a CH_3OH în aceste condiții) și apariția în concentrație mai mare a ionilor HCOO-, considerați [11] ca principali agenți de pitting.

Bibliografie

1. BANAS, J., SCHÜTZE, K.G. și HEITZ, E., J. Electrochem. Soc., **133**, 1986, p. 253
2. BELLUCCI, F., FAITA, G., FARINA, C.A. și OLIVANI, F., J. Appl. Electrochem., **11**, 1981, p. 78
3. MANFELD, F., J. Electrochem. Soc., **120**, 1973, p. 188
4. BANAS, J., Phys. Chem. **262**, 1981, p. 1105
5. SAITO, H., SHIBATA, T. și OKAMOTO, G., Corros. Sci., **19**, 1979, p. 693
6. O'GRADY, W.E., J. Electrochem. Soc., **127**, 1980, p. 555
7. EVANS, U.R., Electrochim. Acta, **16**, 1974, p. 1825
8. MATSUDA, S. și UHLIG, H.H., J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 156
9. BAIZER, M., Organic Electrochemistry, 1973, p. 540
10. NICOLA, M., CONSTANTINESCU, M. și BADEA, T., Rev. Chim. (București), **29**, 1978, p. 156
11. PIGGOT, A.R., LECKIE, H.P. și SHREIR, L.L., Corros. Sci., **5**, 1965, p. 165
12. BANAS, J., Electrochim. Acta, **32**, 1987, p. 871
13. GILLI, G. și ZUCCHI, F., Corros. Sci., **8**, 1968, p. 801
14. CONWAY, B.E., Modern Aspects of Electrochemistry, **2**, Londra, 1964
15. HEINE, M.A. și PRYOR, M.J., J. Electrochem. Soc. **110**, 1963, p. 1205

Intrat în redacție: 7 II 1994

GHEORGHE BEIZADEA
OANA IOACHIMESCU

Studiul posibilităţilor de utilizare a unor aliaje de magneziu ca anozi de sacrificiu la protecţia catodică în sol

C.Z.:620.193.4

The electrochemical performances of some magnesium alloys (i.e. evolution of potential with the time, current capacity, efficiency) are evaluated in view of their future utilization as sacrifice anodes to the carbon steel soil cathode protection

Noţiunea de protecţie catodică exprimă faptul că metalul este protejat împotriva coroziunii prin transformarea sa integrală în catod. Pentru a elimina complet coroziunea metalului respectiv este deci necesar ca potenţialul acestuia să fie deplasat spre valori negative, la o valoare cel puţin egală, în cazul fierului, cu - 850 mV în raport cu electrodul saturat de cupru/sulfat de cupru. Această valoare de potenţial este considerată drept criteriu practic al protecţiei catodice pentru fier şi oţel carbon.

Metoda protecţiei catodice cu anozi de sacrificiu impune cuplarea metalului de protejat cu un alt metal mai electronegativ asupra căruia este transferată coroziunea. Acest metal va funcţiona ca anod şi trebuie să asigure un conţinut de energie electrică suficient pentru o protecţie de lungă durată, cu un consum minim de material.

Metalele folosite curent pentru protecţia construcţiilor de oţel îngropate în sol sunt zincul, magneziul şi aliajele lor [1-3].

Potenţialul de circuit deschis între fier şi magneziu este de circa 1V, deci dublu faţă de potenţialul dintre fier şi zinc. Dar pierderile în greutate ale anozilor de magneziu sunt însemnate şi de aceea valorile eficienţei pentru acest tip de material nu depăşesc 30% [4].

Studiile de laborator efectuate privind performanţele anozilor de magneziu au urmărit influenţa unor variabile de tipul: densitate de curent, compoziţia anodului, impurităţi, compoziţia şi *p*H-ul electrolitului. S-a dovedit că potenţialul anodului de magneziu asigură protecţia catodică a oţelului carbon în apè naturale şi în sol. Eficienţa de curent şi uniformitatea consumului anodic cresc cu creşterea densităţii de curent, eficienţele maxime obţinute fiind de 50-60%. Cele mai bune rezultate le dau aliajele de tip Mg-6Al-3Zn-0,2Mn. Adaosul de mangan are rolul de a combate efectele induse de prezenţa metalelor grele. Valorile optime de *p*H pentru electrolit sunt de 9,5-10,5. Valori mai mari ale *p*H produc o polarizare anodică intensă (formare de pelicule pe suprafaţa anodului, care împiedică curgerea curentului), iar valori mai mici reduc eficienţa de curent prin stimularea coroziunii locale.

Partea experimentală

Cercetările de laborator au avut în vedere următoarele direcţii:

- Urmărirea evoluţiei în timp a potenţialului de protecţie a oţelului carbon cuplat cu trei aliaje diferite de magneziu;
- Evaluarea electrochimică a capacităţii de curent şi a eficienţei anozilor de sacrificiu din aliaje de magneziu;
- Compoziţia chimică a aliajelor de magneziu testate este prezentată în tabelul 1.

Ing. GHEORGHE BEIZADEA, chim. OANA IOACHIMESCU, Academia Română, Institutul de Chimie - Fizică, Bucureşti

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALIAJELOR DE MAGNEZIU TESTATE

Denumire aliaj	Zn	Al	Zr	Th	P.R*	Si	Fe	Cu	Mn
Mg - Zn - Th	2,10	0,02	0,70	3,0	-	0,01	0,01	0,03	0,15
Mg - Zn - P.R.	4,25	0,02	0,15	-	1,25	0,01	0,01	0,03	0,15
Mg - Al	0,15	8,25	-	-	-	0,30	0,20	0,12	0,60

* P.R. = pământuri rare

Din aceste aliaje au fost confecționați anozi de formă cilindrică. Înainte de a fi supuși testării, anozii au fost prelucrați mecanic prin polizare și degresați chimic în benzen la fierbere timp de 5 min.

Testele au avut loc într-o soluție, ce simulează apa naturală din sol, cu următoarea compoziție: 0,1 g/l $CaCl_2$; 0,1 g/l $MgSO_4$; 0,3 g/l $NaHCO_3$, având un pH = 8.

Rezultate și discuții

Evoluția în timp a potențialului de protecție a oțelului carbon cuplat cu anozi galvanici din aliaje de magneziu

În vederea realizării acestui obiectiv, s-au alcătuit cupluri galvanice de tipul anod de magneziu - catod din oțel carbon, urmând a fi imersate în soluția menționată. Aliajele de magneziu, prelucrate sub forma unor cilindri cu suprafață efectivă de lucru de 13 cm^2, au fost puse în contact electric plăci din oțel carbon cu suprafața de 490 cm^2, rezultând astfel un raport al ariilor anod: catod de 1:38. Fiecare cuplu galvanic a fost introdus într-un recipient conținând 1 l soluție de testare.

Măsurătorile de potențial efectuate au permis evaluarea capacității aliajelor de magneziu testate de a asigura protecția catodică a oțelului. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

EVOLUȚIA ÎN TIMP A POTENȚIALULUI DE PROTECȚIE (mV) PENTRU ALIAJELE DE MAGNEZIU TESTATE

Aliaj Nr. zile	Mg-Zn-Th	Mg-Zn-P.R.	Mg-Al
3	-990	-1020	-970
5	-1030	-1040	-990
17	-1000	-1030	-1010
24	-1020	-1040	-1020
35	-970	-1000	-1010
40	-980	-940	-1000
48	-	-	-1000
54	-	-	-1000
68	-	-	-1000
88	-	-	-1000
100	-	-	-990

Din datele prezentate în tabelul 2 rezultă că toate aliajele de magneziu dezvoltă un potențial de protecție cu cel puțin 120 mV mai electronegativ decât potențialul minim necesar protecției catodice a oțelului în sol.

Aliajele cu conținut de zinc (2,1-4,25%) au o durată de viață mult mai redusă față de cea a aliajului cu 8% aluminiu (pentru aliajele cu zinc se observă un consum de peste 85% după o expunere de 40 zile). Aliajul Mg-8Al-0,6 Mn prezintă o viteză de consum și deci o eficiență care îl face net supeiror celorlalte două, din punct de vedere al calităților protectoare.

Evaluarea capacității de curent și a eficienței electrochimice a anozilor de sacrificiu din aliaje de magneziu

Comportarea electrochimică a anozilor din aliaje de magneziu a fost pusă în evidență cu ajutorul unui circuit galvanostatic care a permis determinarea capacității de curent și a eficienței electrochimice pentru fiecare aliaj în parte. Schema instalației galvanostatice este prezentată în figura 1.

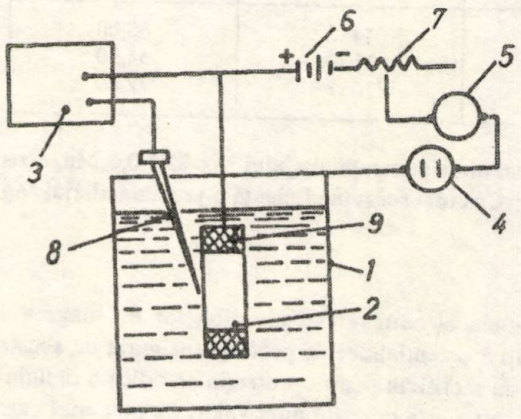


Fig. 1. Schema instalației galvanostatice pentru studiul comportării electrochimice a unui singur anod de sacrificiu: *1* - catod (vas cilindric din oțel carbon); *2* - anod din aliaj de magneziu; *3* - voltmetru electronic; *4* - coulometru de cupru; *5* - miliampermetru; *6* - sursă stabilizată de curent continuu; *7* - rezistență variabilă; *8* - electrod de referință de calomel saturat; *9* - suprafață izolată cu teflon

Sursa stabilizată de curnet continuu, rezistența variabilă și coulometrul au fost conectate în serie: densitatea de curent anodic a fost menținută constantă la valorile de 0,1, respectiv 0,2 mA/cm^2 pe durata de testare de 240 h. Coulometrul a permis evaluarea exactă a cantității de curent debitate de anod.

În această lucrare au fost testați simultan, prin conectare în serie, trei anozi galvanici pentru fiecare densitate de curent, corespunzător celor trei aliaje de magneziu luate în studiu și prezentate în tabelul 1.

Din aceste aliaje au fost confecționați anozi cilindrici cu suprafață expusă de circa 18 cm^2. Înainte de testare, anozii au fost degresați în benzen la fierbere, spălați cu acetonă, uscați în exicator și apoi cântăriți.

Drept catozi au fost utilizate vase cilindrice din oțel carbon cu diametrul de 12 cm și înălțime de 15 cm. Partea interioară a fundului acestor vase a fost izolată de electrolit. Raportul ariilor anod:catod a fost de 1:31. S-a lucrat cu soluția ce simulează apa naturală, la temperatura camerei.

După încheierea testării, anozii din aliaje de magneziu au fost curățați de produșii de coroziune prin decapare la 60°C timp de un minut, într-o soluție de acid cromic 20% și azotat de argint 1%. După spălare și uscare, anozii au fost recântăriți.

Capacitatea de curent efectivă a unui anod s-a calculat conform relației (1):

$$C[\text{Ah/kg}] = \frac{\text{curentul total scurs prin coulometru (Ah)}}{\text{pierderea in greutate a anodului (kg)}} \quad (1)$$

Eficiența electrochimică a anodului este dată de raportul dintre capacitatea de curent obținută practic, conform relației (1) și capacitatea de curent teoretică:

$$E(\%) = \frac{\text{capacitatea de curent efectivă}}{\text{capacitatea de curent teoretică}} \cdot 100 \quad (2)$$

Pentru calculul capacității de curent teoretice a unui aliaj de magneziu s-au luat în considerație componenții principali ai aliajului, exprimați în procente de greutate, precum și capacitățile de curent teoretice pentru fiecare element component în parte.

Tabelul 3 cuprinde valorile potențialului anodic, ale capacității de curent și eficienței electrochimice rezultate din testarea galvanostatică efectuată la temperatura camerei, pentru două valori ale densității de curent (0,1 și 0,2 mA/cm^2).

Tabelul 3

VALORILE POTENȚIALULUI ANODIC (mV), ALE CAPACITĂȚII DE CURENT (Ah/kg) ȘI ALE EFICIENȚEI ELECTROCHIMICE (%) OBȚINUTE PENTRU CELE TREI ALIAJE DE MAGNEZIU TESTATE, LA DOUĂ DENSITĂȚI DE CURENT DIFERITE

Tip aliaj	Densitate curent, mA/cm^2	Potențial anodic, mV	Capacitate crt, Ah/kg	Eficiență, %
Mg - Zn - Th	0,1	-1140	1236	58,70
Mg - Zn - P.R.		-1140	1227	57,00
Mg - Al		-970	1718	76,00
Mg - Zn - Th	0,2	-1010	1432	68,00
Mg - Zn - P.R.		-1100	1170	54,50
Mg - Al		-920	1637	72,60

Analiza datelor cuprinse în tabelul 3 conferă cea mai mare eficiență aliajului Mg-8Al-0,6 Mn, ceea ce concordă cu datele de literatură referitoare la acest aliaj. Cea mai scăzută eficiență o prezintă aliajul Mg - Zn cu conținut de pământuri rare.

Concluzii

Rezultatele experimentale obținute pentru eficiențele electrochimice ale aliajelor de magneziu studiate, corelate cu cele obținute privind evoluția în timp a potențialului de protecție asigurat de aceste aliaje duc la concluzia că singurul aliaj adecvat ca anod de sacrificiu pentru protecția catodică a oțelului carbon în sol este aliajul Mg - 8Al - 0,6 Mn. Acest aliaj întrunește criteriul unei valori de potențial care asigură protecția (circa - 1000 mV), al unei durate de viață superioare celorlalte, precum și valori satisfăcătoare ale eficienței electrochimice (peste 70%). Se mai observă că dublarea valorii densității de curent în circuit nu influențează semnificativ capacitățile de curent ale aliajelor respective.

Bibliografie

1. HINE, R.A. și WEI, M.W., Mat. Prot., **11**, 1964, p. 49
2. PEABODY, A.W., Control of Pipeline Corrosion, NACE, Houston, Texas, 1967, p. 117
3. TUNOLD, R., HOLTAN, H., HÄGG, BERGE, M-B, LASSON, A. și STEEN-HANSEN, R., Corros. Sci., **17**, nr. 4, 1977, p. 353
4. SHREIR, L.L., Corrosion, **1**, Londra, 1963, p. 113

Intrat în redacție: 21 I 1993

DORIN STANCIU
MIRCEA MARINESCU
DRAGOŞ ISVORANU

Rolul parametrilor frânaţi în definirea noţiunii de exergie a puterii pentru sistemele deschise

C.Z.: 621.1.016.7

In the case of open system, where the envirronment play the suplimentary part of of mass tank, the non-nul rate at which the fluid, in stationary flow, is discharged in the environment, represents an irreversibility external source. The power exergy notion is quite recent in the specialzed literature [1] and resulted from the mechanical work exergy concept adaptation to the ireversible processes thermodynamics. This paper is meant at expanding the power exergy notion, by taking into consideration the external irreversibilites caused by the non-nul rate fo termodynamic agent dischargeint the ambiant environment. This notion helps to further analyse a series of simple processes with external irreversibilites caused of the heat exchange at a finite tempeature differnce and non-nul discharge rate.

Pentru majoritatea sistemelor deschise, mediul ambiant joacă rolul unui termostat de temperatură T_o şi al unui rezervor de masă şi de presiune p_o. În acest caz echilibrul termomecanic între sistem şi mediu este realizat dacă, în secţiunea de evacuare, presiunea şi temperatura agentului termodinamic sunt egale cu cele ale mediului, iar viteza fluidului la evacuare, w_o este cvasinulă.

În cazul termodinamicii reversibile, energia unui fluid aflat în curgere staţionară reprezintă lucrul mecanic maxim, dacă acesta este pozitiv, sau minim, dacă este negativ, care poate fi obţinut prin aducerea agentului termodinamic la starea de echilibru cu mediul ambiant. Pentru o stare iniţial 1, caracterizată prin parametrii de stare p_1, T_1, $w_1 \neq 0$, expresia exergiei lucrului mecanic pentru fluidul aflat în curgere staţionară este:

$$ex_L = h_1^* - h_0 - T_0 (s_1 - s_0) \quad (1)$$

unde $h^* = h + w^2/2$ reprezintă entalpia frânată a fluidului în starea iniţială. Locul geometric al punctelor pentru care $ex_L=0$ este dat de ecuaţia:

$$h^* = h_0 + T_0 (s_1 - s_0)$$

şi poartă denumirea de dreapta mediului, care împarte câmpul diagramei *h-s* în două regiuni. Dacă starea iniţială 1 se află în regiunea situată deasupra dreptei mediului, atunci exergia lucrului mecanic este pozitivă. Dacă însă starea 1 se găseşte în regiunea situată sub dreapta mediului, atunci exergia lucrului mecanic este negativă.

Modelul de definire a exergiei lucrului mecanic este compus dintr-un proces isentropic, urmat de unul izotermic endo şi exoreversibil. Reversibilitatea externă a proceselor este realizată dacă, în cursul transformării izotermice, diferenţa dintre temperatura fluidului T_a şi a mediului T_o este infinit mică ($\Delta T_0=T_a-T_0 \to 0$), iar viteza de evacuare a agentului termodinamic din sistem este cvasinulă($w_0 \to 0$). Pentru un debit de fluid $\dot{m}$ dat, aceste cerinţe sunt realizabile numai dacă suprafaţa de schimb de căldură A_S şi aria secţiunii de evacuare A_0, au valori care tind către infinit (A_S, $A_0 \to \infty$), în aşa fel încât produsele $A_S \Delta T_0$ şi $A_0 w_o$ să prezinte valori finite. Dacă A_S şi/sau A_0 au valori finite date, debite mari ale fluidului

Ing. DORIN STANCIU, dr.ing. MIRCEA MARINESCU, ing.DRAGOŞ ISVORANU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Mecanică

pot determina existența unor valori ΔT_0 și w_0 ce nu mai pot fi neglijate. În aceste cazuri diferența finită de temperatură a schimbului de căldură și/sau viteza nenulă de evacuare reprezintă surse de ireversibilitate externă pentu sistemele considerate.

În locul exergiei lucrului mecanic, termodinamica proceselor ireversibile definește noțiunea de exergie a puterii. Pentru fluidul aflat în curgere staționară, această noțiune reprezintă puterea maximă dacă este pozitivă, sau minimă dacă este negativă, rezultată prin aducerea agentului termodinamic la starea de echilibru cu mediul ambiant. Relația de calcul a exergiei puterii se determină pe baza unui model termodinamic care precizează succesiunea de procese prin care fluidul este adus la starea de echilibru termomecanic cu mediul ambiant. Acest model depinde însă de tipul ireversibilităților externe considerate (schimb de caldură la diferență finită de temperatură, viteză nenulă de evacuare, sau ambele) și poate fi găsit prin adaptarea corespunzătoare a succesiunii de procese ce definesc exergia lucrului mecanic.

Se consideră un fluid aflat în curgere staționară , care evoluează exoireversibil între stările 1 și 2. În timpul procesului oarecare 1-2 se presupune că fluidul vine în contact numai cu termostatul de temperatură T_o. În aceste ipoteze, puterea prezintă forma:

$$P_{12} = \dot{m}\,[(ex_L)_1 - (ex_L)_2] - T_0\,(\dot{S}_{gen})_{12} \qquad (2)$$

iar din ecuația de transport a entropiei rezultă că viteza de generare a acesteia $(\dot{S}_{gen})_{12}$ este:

$$(\dot{S}_{gen})_{12} = -\dot{Q}/T_0 + \dot{m}\,(s_1 - s_2) \qquad (3)$$

Relațiile (1)-(3) stau la baza modelelor matematice ce vor fi dezvoltate în această lucrare:

Exergia puterii pentru o curgere staționară exoireversibilă la diferență finită de temperatură

Pentru început se presupune că valorile secțiunilor de curgere sunt suficient de mari, astfel încât viteza de deplasare a fluidului are o influență neglijabilă asupra parametrilor de stare, indiferent de debitul transvazat. Din acest motiv, în câmpul diagramelor termodinamice parametrii frânați sunt aproximativ identici cu cei statici. Valoarea suprafeței de schimb de căldură A_S este însă fixată și finită. În aceste condiții schimbul de caldură între sistem și mediu se realizează la diferență finită de temperatură ΔT_0, aceasta constituind singura sursă de ireversibilitate externă. Pentru un coeficient global de schimb de căldură, k dat, creșterea fluxului de căldură schimbat între sistem și mediu duce la mărirea diferenței de temperatură ΔT_0 și implicit la creșterea vitezei de generare a entropiei.

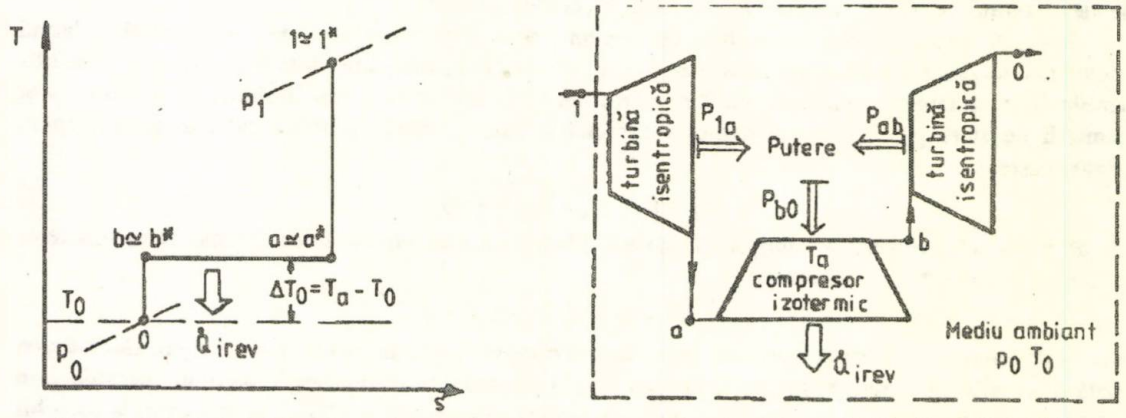


Fig. 1. Modelul de definire al exergiei puterii pentru o curgere staționară exoireversibilă la diferență finită de temperatură: a - reprezentarea proceselor în diagrama T-s; b - schema instalației

Se consideră pentru început o stare inițială 1 a fluidului aflat în curgere staționară, astfel încât $(ex_L)1 > 0$ și $s_1 > s_0$. În figura 1a este prezentată, în diagrama T-s, succesiunea proceselor prin care fluidul este adus la starea de echilibru termomecanic cu mediul ambiant, iar în figura 1b schema de principu a instalației respective. Din starea 1 fluidul se destinde izentropic până în starea "a" dezvoltând puterea P_{1a}. Urmează un proces de comprimare izotermică , a-b endoreversibil, în cursul căruia este consumată puterea P_{ab}, iar fluxul termic Q_{irev} este transferat mediului în condiții exoireversibile. Procesul b-0 reprezintă o altă destindere izentropică, care aduce fluidul în stare de echilibru cu mediul ambiant.

În ipoteza interacțiunii termice lineare, fluxul de căldură este dat de expresiile:

$$\dot{Q}_{irev} = -kA_s\Delta T_0 = -\dot{m}\,(T_0+\Delta T_0)(s_1 - s_0) \qquad (4)$$

înlocuind în relaţia (3) indicele "2" cu "0" şi combinând-o apoi cu (4), rezultă:

$$(\dot{S}_{gen})_{12} = m(1+\Delta T_0/T_0)(s_1 - s_0) + \dot{m}(s_0 - s_1) \quad (5)$$

Pentru uşurarea scrierii, în cele ce urmează s-a renunţat la indicele "12" în notarea vitezei de generare a entropiei. Dacă se elimină ΔT_0 din ecuaţiile (4) şi (5), se deduce imediat că:

$$\dot{m} = \frac{-\dot{S}_{gen} + \sqrt{\dot{S}^2_{gen} + 4kA_S\dot{S}_{gen}}}{2(s_1 - s_0)} \quad (6)$$

Deoarece $(ex_L)_0=0$, din ecuaţiile (2) şi (6) se găseşte expresia puterii dezvoltate de agentul termodinamic în urma procesului 1-*a*-*b*-0, funcţie de viteza de generare a entropiei:

$$P_{\Delta T_0} = 0{,}5\left[(T_m - T_0)\sqrt{\dot{S}^2_{gen} + 4kA_s\dot{S}_{gen}} - \dot{S}_{gen}(T_m + T_0)\right] \quad (7)$$

unde $T_m=(h_1-h_0)/(s_1-s_0)$ reprezintă o temperatură medie convenţională.

Pentru o valoare finită a suprafeţei de schimb de căldura A_S, procesul izotermic este exoreversibil dacă $\Delta T_0 \to 0$. Atunci, modelul termodinamic considerat în figura 1a devine identic cu cel corepunzător definirii exergiei lucrului mecanic, iar din (5) se deduce că $\dot{S}_{gen} \to 0$. În acest caz, din (6) se găseşte că $\dot{m} \to 0$, iar din (7) că $P_{\Delta T0} \to 0$ ceea ce înseamnă că puterea obţinută în procesul reversibil este evasinulă, deşi lucrul mecanic efectuat de fluid pentru a ajunge la echilibru termomecanic cu mediul este maxim. Pe de altă parte, la T_m fixat, relaţia (7) arată că $P_{\Delta T0}$ se mai anulează şi dacă $\dot{S}_{gen}=kA_S(T_m-T_0)^2/(T_m, T_0)$, caz în care întreaga putere disponibilă este disipată de ireversibilităţile exterioare. Rezultă de aici că, pentru T_m fixat, există o valoare optimă a vitezei de generare a entropiei, $(\dot{S}_{gen})_{opt}$ pentru care $P_{\Delta T0}$ este maxim. Conform definiţiei, acest maxim reprezintă exergia puterii pentru un fluid aflat în curgere staţionară exoireversibilă la diferenţă finită de temperatură:

$$(Ex_p)_{\Delta T0} = (P_{\Delta T0})_{max}$$

Viteza optimă de generare a entropie $(S_{gen})_{opt}$, care maximizează puterea $P_{\Delta T0}$, este soluţie a ecuaţie $d(P_{\Delta T0})/d(\dot{S}_{gen})=0$. În urma unor calcule elementare rezultă expresia:

$$(\dot{S}_{gen})_{opt} = kA_s \frac{(\sqrt{T_m} - \sqrt{T_0})^2}{\sqrt{T_m T_0}} \quad (8)$$

care, introdusă succesiv în (5) şi (7) determină alături de (6) diferenţa optimă de temperatură:

$$(\Delta T_0)_{opt} = \sqrt{T_m T_0} - T_0 \quad (9)$$

respectiv exergia puterii pentru tipul de ireversibilitate considerat:

$$(Ex_p)_{\Delta T_0} = kA_s\ (T_m + T_0 - 2\sqrt{T_m T_0}) \quad (10)$$

Relaţiile (8)-(10) au fost deduse şi în lucrarea [1] unde, în locul vitezei de generare a entropiei, s-a folosit ca variabilă independentă ΔT_0.

Este important de găsit explicaţia fizică a existenţei unui punct de maxim pentru putere. Pentru aceasta este necesară folosirea unei variabile independente intesive, funcţie de care se poate exprima atât debitul de fluid, cât şi raportul $P_{\Delta T0}/\dot{m}$. Prin introducerea notaţei:

$$\bar{s}_{gen} = \frac{\dot{S}_{gen}}{\dot{m}(s_1 - s_0)}$$

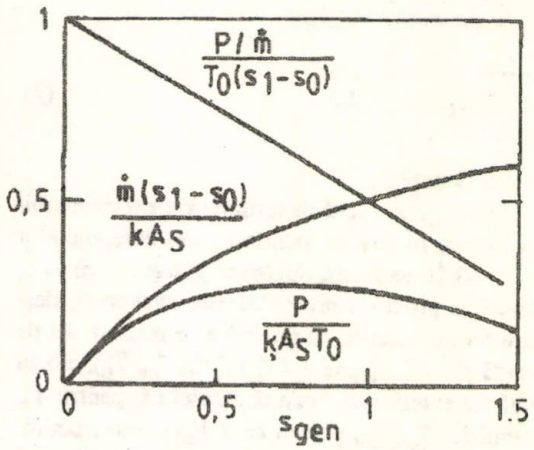
debitul de fluid, ce transvazează instalaţia, are expresia:

$$\dot{m} = \frac{kA_s}{(s_1 - s_0)} \frac{\bar{s}_{gen}}{(1 + \bar{s}_{gen})}$$

iar raportul $P_{\Delta T0}/\dot{m}$ este dat de relația:

$$\frac{P_{\Delta T_0}}{\dot{m}} = T_0 (s_1 - s_0) \left(\frac{T_m}{T_0} - 1 - \bar{s}_{gen} \right)$$

În figura 2 sunt reprezentate pe același grafic variațiile $\dot{m} = f(\bar{s}_{gen})$, $P_{\Delta T0} / \dot{m} = f(\bar{s}_{gen})$ și $P_{\Delta T0} = f(\bar{s}_{gen})$, ultima obținută ca produs al primelor două. Pentru o stare inițială 1 dată, se observă că, odată cu mărirea $\bar{s}_{gen}$, debitul de fluid crește iar raportul $P_{\Delta T0}/\dot{m}$ scade. Se poate astfel concluziona că existența unui maxim al puterii este cauzată de variația contrară a celor două mărimi în raport cu generarea specifică de entropie.



Fg. 2. Variațiile $\dot{m} = f(s_{gen})$, $P/\dot{m} = f(s_{gen})$, $P = f(s_{gen})$

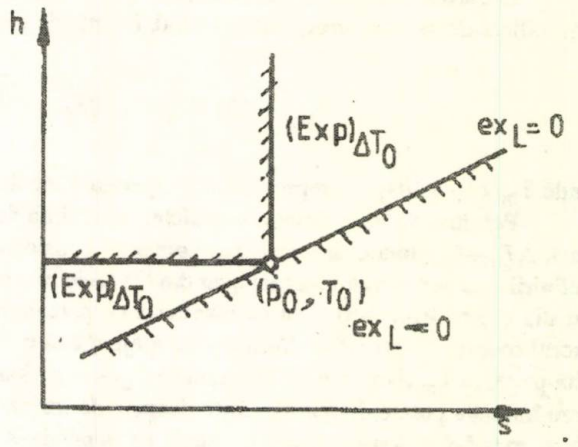


Fig.3. Domeniul de definire pentru $(Ex_p)_{\Delta T0}$

Se analizează în continuare posibilitatea definirii exergiei puterii $(Ex_p)_{\Delta T0}$ pentru fluidul aflat în curgere staționară, a cărui stare inițială 1 se plasează într-o poziție oarecare față de starea 0, corespunzătoare echilibrului termomecanic cu mediul ambiant. Astfel, dacă $(ex_L)_1 > 0$, $s_1 > s_0$ și $h_1 > h_0$ se poate demonstra cu ușurință că relațiile (8) și (10) își păstrează valabilitatea, în timp ce relația (9) se rescrie astfel [1]:

$$(\Delta T_0)_{opt} = T_0 - \sqrt{T_m T_0} \qquad (11)$$

În schimb, dacă $(ex_L)_1 > 0$, $s_1 < s_0$ și $h_1 > h_0$, puterea dezvoltată de agentul termodinamic, deși pozitivă, este continuu crescătoare în raport cu viteza de generare a entropiei. Aceasta se explică prin faptul că mărirea S_{gen} duce la o creștere mult mai pronunțată a debitului fluid și la o scădere ceva mai lentă a raportului $P_{\Delta T0}/m$. În acest caz, inexistența unui punct extrem face imposibilă definirea noțiunii de exergie a puterii. În fine, dacă $(ex_L)_1 < 0$, aunci raportul $P_{\Delta T0}/m < 0$ și strict descrescător funcție de s_{gen}, iar m este strict crescător. Produsul lor, egal cu $P_{\Delta T0}$, fiind continuu descrescător, nu permite definirea noțiunii de exergie a puterii. În figura 3 sunt prezentate domeniile din câmpul diagramei *h-s* pentru care definirea $(Ex_p)_{\Delta T0}$ este posibilă.

Exergia puterii pentru o curgere staționară exoireversibilă la viteză nenulă de evacuare

În acest caz se presupune că suprafața A_S este suficient de mare, astfel încât, pentru un coeficient k dat, schimbul de căldura are loc la diferențe mici de temperatură. Secțiunea A_0 de evacuare a agentului termodinamic din instalație este fixată și are o valoare finită. În plus se iau în considerare vitezele de deplasare ale fluidului în timpul proceselor, ceea ce diferențiază, în câmpul diagramelor termodinamice parametrii frânați de cei statici.

Se consideră o stare inițială 1 a fluidului aflat în curgere staționară astfel încât $(ex_L)1 > 0$ și $s_1 > s_0$. În figura 4a este prezentată diagrama T-s a proceselor termodinamice prin care fluidul este adus la stare de echilibru termomecanic cu mediul ambiant, iar în figura 4b schema instalației care realizează procesele respective. Succesiunea de transformări 1-a-b-0-0' corespunde parametrilor statici al fluidului, iar succesiunea 1*-a*-0*-0' corespunde parametrilor frânați. Din starea 1, caracterizată de presiunea p_1,

temperatura T_1 şi viteza w_1, fluidul se destinde până în starea "a", pentru care $T_a \simeq T_0$, dar $w_a \neq 0$. Urmează apoi comprimarea izotermică a-0, la sfârşitul căreia presiunea şi temperatura fluidului sunt egale cu cele ale mediului. Starea 0 corespunde secţiunii de evacuare din compresorul izotermic, dar aici fluidul nu se află în echilibru termomecanic cu mediul ambiant. Valoarea impusă a secţiunii de evacuare A_0 presupune existenţa unei viteze w_0, nenulă, cu atât mai mare cu cât debitul tranzvazat creşte. Energia cinetică corespunzătoare fluidului în această secţiune, $w_0^2/2$, este disipată de mediul ambiant, fiind astfel iremediabil pierdută din punct de vedere al conversiei sale în putere utilă. Procesul disipativ are loc în exteriorul instalaţiei, în volumul de control 0-0' (fig. 4b), presupus impermeabil faţă de mediul ambiant. Aici, prin efect Joule, energia cinetică este transformată în căldură $\dot{Q}_{irev}$, cedată ireversibil mediului ambiant. Practic echilibrul termodinamic între fluid şi mediu nu se realizează în secţiunea de evacuare din instalaţie ci într-o secţiune 0', acolo unde viteza fluidului devine cvasinulă.

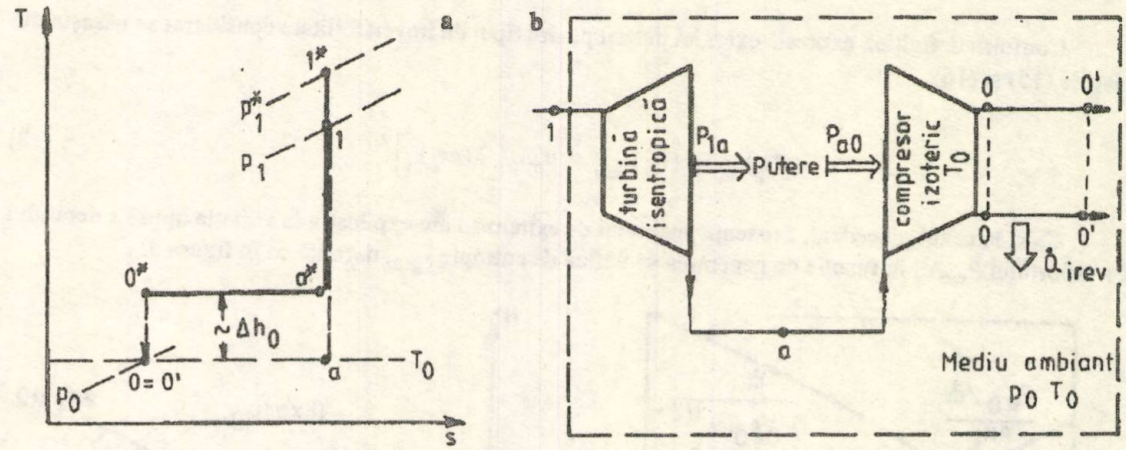


Fig. 4. Modelul de definire a exergiei puterii pentru o curgere exoireversibilă cu viteză nenulă de evacuare: a - reprezentarea proceselor în diagrama T-s; b - schema de principiu a instalaţiei

Ecuaţia de conservare a debitului în secţiunea A_0 este:

$$\dot{m} = A_0 \rho_0 w_0 = A_0 \rho_0 \sqrt{2\Delta h_0} \tag{12}$$

Viteza de generare a entropiei se determină din (3), ţinând cont că singurul proces ireversibil se petrece în volumul de control 0-0':

$$\dot{S}_{gen} = \frac{\dot{m}\Delta h_0}{T_0} = \frac{\dot{m} w_0^2}{2T_0} \tag{13}$$

unde $\Delta h_0 = h_0^* - h_0 = w_0^2/2$. Alegând ca variabilă independentă viteza de generare a entropiei, din expresiile (12) şi (13) rezultă:

$$\dot{m} = \sqrt[3]{2T_0 \dot{S}_{gen} (A_0 \rho_0)^2} \tag{14}$$

Cum A_0 are o valoare finită, se observă imediat că debitul vehiculat de instalaţie este nul, dacă $\dot{S}_{gen} = 0$, ceea ce duce, conform relaţiei (13), la $w_0 = 0$. În acest caz, izoterma a*-0* din figura 4a se suprapune peste izoterma a-0, iar modelul considerat se reduce la cel corespunzător definirii exergiei lucrului mecanic. Din (2) se deduce că puterea obţinută este nulă, deşi lucrul mecanic produs este maxim.

Folosind relaţiile (2) şi (14) se determină expresia puterii funcţie de viteza de generare a entropiei:

$$P_{w_0} = (ex_L)_1 \sqrt[3]{2T_0 \dot{S}_{gen} (A_0 \rho_0)^2} - T_0 \dot{S}_{gen} \tag{15}$$

Din relația (15) se observă că există o valoare optimă a vitezei de generare a entropiei, $(\dot{S}_{gen})_{opt}$, pentru care P_{wo} este maximă. Această valoare optimă este soluție a ecuației $d(P_{wo})/d(\dot{S}_{gen}) = 0$ și are expresia:

$$(\dot{S}_{gen})_{opt} = \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \frac{(A_0\rho_0)}{T_0} (ex_L)_1^{\frac{3}{2}} \tag{16}$$

ceea ce corespunde unei viteze optime de evacuare:

$$(w_0)_{opt} = \sqrt{\frac{2}{3}(ex_L)_1} \tag{17}$$

Conform definiției, expresia exergiei puterii pentru tipul de ireversibilitate considerat se găsește din relațiile (15) și (16).

$$(Ex_p)_{w_0} = (P_w)_{max} = \rho_0 A_0 \left[\frac{2}{3}(ex_L)_1\right]^{\frac{3}{2}} \tag{18}$$

Ca și în cazul precedent, existența punctului de extrem își are explicația în variația opusă a debitului și a raportului $P_{wo}/\dot{m}$ în funcție de generarea specifică de entropie $\bar{s}_{gen}$, definită ca în figura 5.

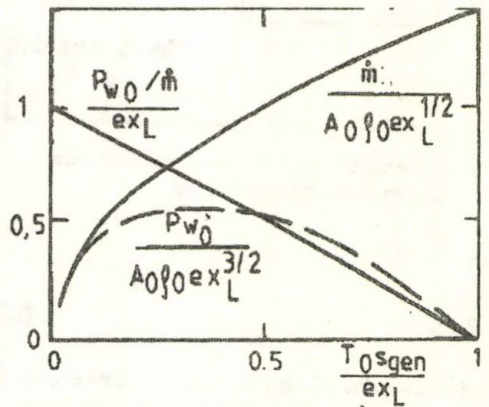


Fig. 5. Variațiile adimensionalizate $\dot{m} = f(\bar{s}_{gen})$, $P/\dot{m} = f(\bar{s}_{gen})$, $P_{wo} = f(\bar{s}_{gen})$

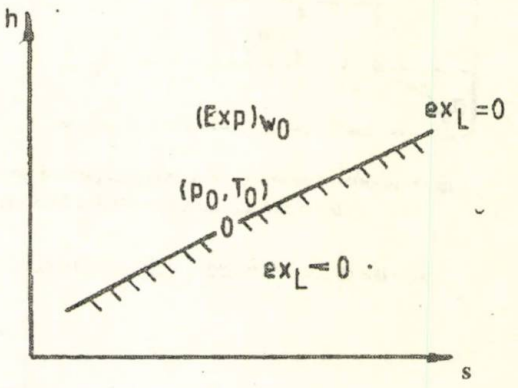


Fig. 6. Domeniul de definire pentru $(E_{xp})_{wo}$

Figura 5 reprezintă grafic aceste variații, la care se adaugă aceea a puterii P_{wo}, obținută ca produs al primelor două. Mecanismul realizării optimului este important pentru stabilirea domeniului în care este posibilă definirea noțiunii de exergie a puterii pentru tipul de ireversibilitate considerat. Din considerente asemănătoare cazului precedent se poate deduce că $(E_{xp})_{wo}$ poate fi definită doar dacă $(ex_L)_1>0$, adică numai pentru stări inițiale ale fluidului plasate în câmpul diagramei h-s, deasupra dreptei mediului (fig. 6).

Exergia puterii pentru o curgere staționară exoireversibilă la diferență finită de temperatură și viteză nenulă de evacuare

Acest ultim caz reprezintă o superpoziție a primelor două. Se presupune că atât suprafața de schimb de căldură A_S cât și secțiunea de evacuare A_o au valori finite și impuse. Din acest motiv, debitele mari de fluid realizează diferențe finite de temperatură, ΔT_o pe evoluția izotermică, precum și vitezele nenule de evacuare ale agentului termodinamic în mediul ambiant w_o.

Se consideră o stare inițială 1 a fluidului aflat în curgere staționară, pentru care $(ex_L)_1>0$ și $s_1>s_o$. Poziția stării inițiale în câmpul diagramei h-s permite atât definirea $(E_{xp})_{\Delta To}$ cât și $(Ex_p)_{wo}$. În figura 7a sunt reprezentate în câmpul diagramei T-s procesele prin care agentul termodinamic este adus la starea de echilibru termomecanic cu mediul ambiant. Succesiunea de procese 1-a-b-0-0' corespunde parametrilor statici ai fluidului, și este formată din: 1-a destinderea isentropică până la $T_a>T_o$; a-b comprimare isentropică endoreversibilă și exoireversibilă la diferența finită de temperatură $\Delta T_o=T_a-T_o$; b-0 destinderea

isentropică până la atingerea parametrilor de stare T_o și p_o, dar cu $w_o \neq 0$; 0–0'disiparea energiei cinetice a fluidului de către mediul ambiant. Succesiunea de procese 1*-a*-b*-0*-0' determină evoluția fluidului frânat și este compusă din: 1*-a* destindere isentropică; a*-b* comprimare izotermică endoreversibilă și exoireversibilă: b*-0* destindere isentropică până la T_0, p_0 și $w_0 \neq 0$; 0*-0 disipare a energiei cinetice a fluidului, $w_o^2/2 = \Delta h_0$ în mediul ambiant.

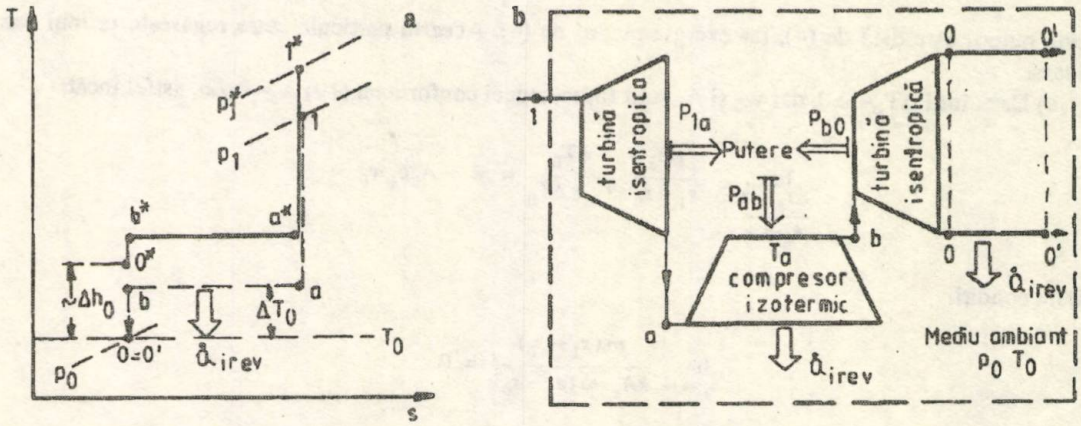


Fig. 7. Modelul de definire a exergiei puterii pentru o curgere exoireversibilă la diferență finită de temperatură și viteză finită de evacuare: a - reprezentarea proceselor în diagrama T-s; b - schema de principiu a instalației

Ecuația conservării debitului duce la succesiunea de egalități:

$$\dot{m} = \frac{kA_S}{s_1 - s_0} \frac{\Delta T_0}{T_0 + \Delta T_0} = A_0 \rho_0 \sqrt{2\Delta h_0} \tag{19}$$

Viteza de generare a entropiei se determină din relația (3) și are expresia:

$$\dot{S}_{gen} = \dot{m} \frac{\Delta T_0}{T_0} (s_1 - s_0) + \dot{m} \frac{w_0^2}{2T_0} \tag{20}$$

Ecuațiile (19) arată că variabilele ΔT_0 și Δh_0 nu sunt independente. Determinarea expresiei puterii poate fi făcută fie funcție de una din aceste variabile, de exemplu ΔT_0, fie funcție de viteza de generare a entropiei. În acest ultim caz, eliminând ΔT_0 și Δh_0 din (19) și (20) rezultă:

$$\frac{[\dot{m}(s_1 - s_0)]^2}{kA_s - \dot{m}(s_1 - s_0)} + \frac{1}{2} \frac{\dot{m}^3}{T_0 (\rho_0 A_0)^2} - \dot{S}_{gen} = 0 \tag{21}$$

Relația (21) arată dependența între debitul de fluid vehiculat și viteza de generare a entropiei. Se disting următoarele cazuri particulare importante:

a) Dacă w_o și $\Delta T_o \to 0$ dar A_S și A_o au valori finite, din (19) rezultă că $\dot{m} \to 0$, din (20) că $\dot{S}_{gen} \to 0$. Succesiunea de procese termodinamice 1*-a*-b*-0*-0' tinde către cea corespunzătoare definirii noțiunii de exergie a lucrului mecanic, dar conform cu (2) puterea generată de procesele respective este nulă. Din punct de vedere matematic, dacă se consideră că A_S și $A_o \to \infty$ în așa fel încât produsele $A_S \Delta T_o$ și $A_o w_o$ sunt finite, din (20) rezultă că $\dot{S}_{gen} \to 0$, iar ecuația (21) devine o identitate. Pentru o valoare impusă a debitului, ireversibilitățile externe au fost reduse prin mărirea considerabilă a suprafețelor de schimb de căldură și evacuare. În această situație, exergia puterii este egală cu puterea exergiei lucrului mecanic.

b) Dacă $w_o \to 0$, dar ΔT_o și A_s sunt finite, din (19) se deduce că $A_o \to \infty$ astfel încât:

$$\lim_{\substack{w_0 \to 0 \\ A_0 \to \infty}} A_0 \rho_0 w_0 = \dot{m} = \frac{kA_S}{s_1 - s_0} \frac{\Delta T_0}{T_0 + \Delta T_0}$$

Atunci:

$$\lim_{A_0 \to \infty} \frac{\dot{m}^3}{T_0 (\rho_0 A_0)^2} = 0$$

expresia puterii este dată de (4), iar exergia puterii de (8). Această particularizare regăseşte primul caz considerat.

c) Dacă însă $\Delta T_o \to 0$, dar w_0 şi A_0 sunt finite, atunci conform cu (19) $A_s \to \infty$, astfel încât:

$$\lim_{\substack{\Delta T_0 \to 0 \\ A_s \to \infty}} \frac{kA_s}{s_1 - s_0} \frac{\Delta T_0}{T_0 + \Delta T_0} = \dot{m} = A_0 \rho_0 w_0$$

În aceste condiţii:

$$\lim_{A_s \to \infty} \frac{\dot{m}(s_1 - s_0)}{kA_s - \dot{m}(s_1 - s_0)} = 0$$

iar ecuaţiile (20) şi (21) sunt echivalente cu (13) şi (14). Expresia puterii obţinute este dată de (15), iar exergia puterii de (16). Această particularizare regăseşte cel de-al doilea caz considerat.

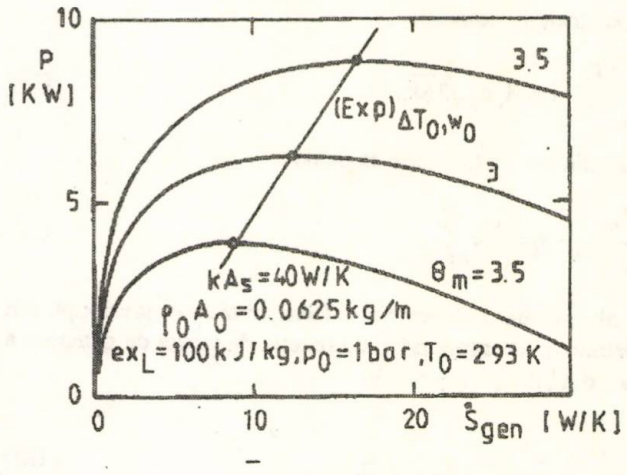


Fig. 8. Variaţia $P_{\Delta To,wo}$ funcţie de viteza de generare a entropiei

Dependenţa puterii funcţie de viteza de generare a entropiei se găseşte prin combinarea relaţiilor (2) şi (21), dar forma complicată a acesteia din urmă nu permite găsirea unei relaţii explicite. Reprezentarea grafică $P_{\Delta To,wo} = f(\dot{S}_{gen})$ pentru kA_S, $\rho_o A_o$, $(ex_L)_1$ fixate, şi având ca parametru raportul $\theta_m = T_m/T_o$ este reprezentată în figura 8. Şi în acest caz este decelabilă existenţa unei valori optime a vitezei de generare a entropiei, $(\dot{S}_{gen})_{opt}$, care maximizează puterea. Se observă însă că valorile optime ale puterii sunt foarte apropiate de cele corespunzătoare cazului studiat în paragraful 2.

Influenţa pe care viteza de evacuare w_o o exercită asupra exergiei puterii poate fi evidenţiată numai pe cale numerică.

În acest scop, este mult mai avantajoasă alegerea ca variabilă independentă a diferenţei de temperatură ΔT_o. În urma unor calcule simple rezultă:

$$P_{\Delta T_0, w_0} = kA_s \frac{\Delta T_0}{T_0 + \Delta T_0} \left[T_m - T_0 - \frac{1}{2} \beta^2 \left(\frac{T_m - T_0}{(ex_L)_1} \right)^3 \left(\frac{\Delta T_0}{T_0 + \Delta T_0} \right)^2 - \Delta T_0 \right] \tag{22}$$

Valoarea $(\Delta T_o)_{opt}$ verifică ecuaţia:

$$\frac{T_m T_0}{T_0 + \Delta T_0} - [T_0 + \Delta T_0] - \frac{3}{2} \beta^2 \left(\frac{T_m - T_0}{(ex_L)_1} \right)^3 \left(\frac{\Delta T_0}{T_0 + \Delta T_0} \right)^2 \frac{T_0}{T_0 + \Delta T_0} = 0 \tag{23}$$

În acest caz $(\dot{S}_{gen})_{opt}$ se deduce din (19)-(20), iar exergia puterii este:

$$(Ex_p)_{\Delta T_0 w_0} = (P_{\Delta T_0 w_0})_{max} = P_{\Delta T_0 w_0} [(\dot{S}_{gen})_{opt}]$$

Figura 9 prezintă influența parametrilor $(ex_L)_1$ și $\beta = kA_S/(\rho_o A_o)$ asupra exergiei puterii $(Ex_p)_{\Delta T0,wo}$, considerată ca funcție de $\theta_m=T_m/T_o$. Pentru comparație, în graficele respective a fost trasată și dependența $(Ex_p)_{\Delta To}$ după θ_m. Se observă că la β=constant, influența vitezei finite de evacuare asupra exergiei puterii este cu atât mai mică cu cât $(ex_L)_1$ și θ_m cresc.

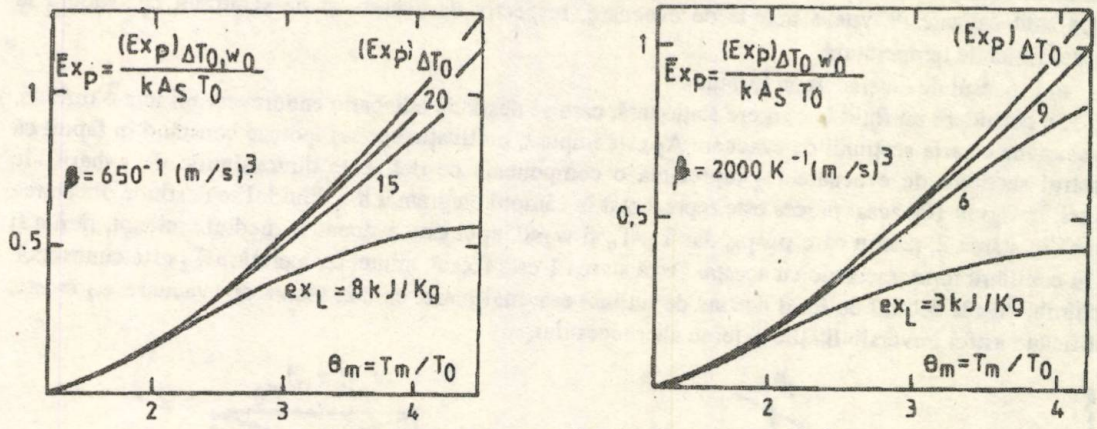


Fig. 9. Influența parametrilor ex_L și $\beta = kA_S/\rho_o A_o$ asupra $(Ex_p)_{\Delta To,w}$

Cu cât β este mai mare, cu atât valoarea $(ex_L)_1$, pentru care influența vitezei de evacuare asupra exergiei puterii este neglijabilă, este mai mare. În domeniul uzual de variație al raportului $\beta=kA_S/(\rho_o A_o)$, cuprins între 200 și 2000 $m^3s^{-3}K^{-1}$, la valori mari ale exergiei lucrului mecanic, de ordinul 100 kJ/kg și mai mult, viteza de evacuare are o influență neglijabilă asupra exergiei puterii.

Ecuația de bilanț a puterii

În ipotezele de valabilitate ale relației (2), este posibilă stabilirea unei ecuații de bilanț în care exergia lucrului mecanic este înlocuită prin exergia puterii. Dacă se ține cont că, indiferent de tipul de ireversibilitate considerat, aceasta din urmă este realizată de o viteză optimă de generare a entropiei $(\dot{S}_{gen})_{opt}$, căreia îi corespunde un debit optim de fluid $\dot{m}_{opt}$, atunci relația (2) devine:

$$(Ex_p)_1 = \dot{m}_{opt}(ex_L)_1 - T_0(\dot{S}_{gen})_{opt} \tag{24}$$

Pentru a simplifica lucrurile, se presupune că sistemul termodinamic realizează un proces ireversibil oarecare în urma căruia fluidul este evacuat în mediul ambiant. Starea finală a procesului se notează cu 0 și corespunde echilibrului termomecanic între fluid și mediu, acesta putând fi obținut fie în secțiunea de evacuare din sistem, fie undeva în avalul său. În acest caz $(ex_L)_o=0$, iar ecuația (2) devine:

$$P_{10} = \dot{m}(ex_L)_1 - T_0(\dot{S}_{gen})_{10} \tag{25}$$

Combinând relațiile (24) și (25), se găsește că:

$$P_{10} = \bar{m}(Ex_p)_1 - T_0(\dot{S}_{gen})_{opt}(\bar{S}_{gen} - \bar{m}) \tag{26}$$

unde $\bar{m}=\dot{m}/\dot{m}_{opt}$, iar $\bar{S}_{gen} = (\dot{S}_{gen})_{10}/(\dot{S}_{gen})_{opt}$. Relația (26) poate fi asimilată cu o ecuație de bilanț. Ea arată că puterea maximă este egală cu exergia puterii și se obține atunci când $\bar{m}=1$ și $\bar{S}_{seg} = 1$. În caz contrar, puterea dezvoltată este inferioară celei maxime, fapt ce permite definirea pierderilor de putere $\dot{\Pi}$ după relația:

$$\dot{\Pi}_{10} = P_{max} - P_{10} = (Ex_p)_1 - P_{10} \tag{27}$$

Din (24), (26) și (27) se deduce că:

$$\dot{\Pi}_{10} = (1-\bar{m})\dot{m}_{opt}(ex_L)_1 + T_0(\dot{S}_{gen})_{opt}(\bar{S}_{gen} - 1) \tag{28}$$

Este interesant de observat că pierderea de putere este cauzată atât de viteza de generare a entropiei cât și de debitul de fluid vehiculat, deoarece acestea pot lua simultan valorile optime numai dacă procesul considerat este identic cu cel corespunzător definirii noțiunii de exergie a puterii.

Analiza unor procese exoireversibile ale sistemelor deschise pe baza noțiunii de exergie a puterii

Din cele arătate anterior se desprinde concluzia că definirea noțiunii de exergie a puterii trebuie făcută funcție de ireversibilitățile externe care caracterizează procesul considerat. În acest ultim paragraf se analizează cu ajutorul noțiunii de exergie a puterii două procese endoreversibile ale căror ireversibilități externe sunt cauzate de viteza nenulă de evacuare, respectiv de aceasta și de schimbul de căldură la diferență finită de temperatură.

a) Procesul de destindere în turbină

Se consideră un fluid în curgere staționară, care se destinde adiabatic endoreversibil într-o turbină. Se presupune că aria secțiunii de evacuare A_2 este impusă, motivația acestei ipoteze constând în faptul că diametrul secțiunii de evacuare D_2 reprezintă o componentă ce definește dimensiunile de gabarit ale turbinei. În figura 10a acest proces este reprezentat în câmpul diagramei h-s. Fluidul se destinde din starea 1* până în starea 2, pentru care $p_2=p_o$, dar $T_2 \neq T_o$ și $w_2 \neq 0$, apoi este evacuat în mediul ambiant, fără a fi însă în echilibru termomecanic cu acesta. Dacă starea 1 este fixată, atunci temperatura T_2 este cunoscută. În schimb, cu cât debitul de fluid destins de turbină este mai mare, cu atât viteza de evacuare w_2 crește, amplificând astfel ireversibilitățile externe ale procesului.

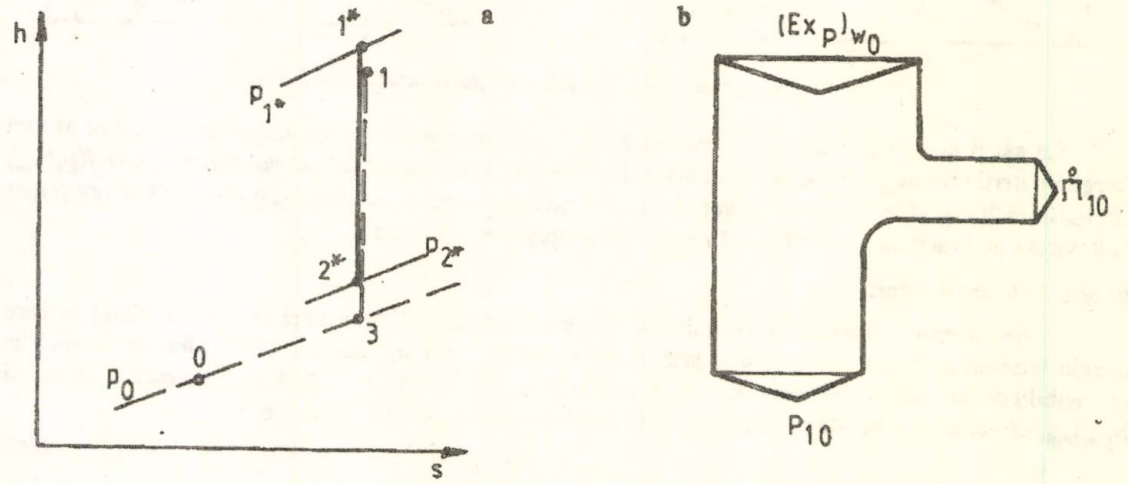


Fig. 10. Destinderea adiabatică exoreversibilă în turbină:
a - reprezentarea procesului în diagrama h-s; *b* - diagrama de bilanț

Debitul de fluid transvazat este dat de ecuația de continuitate:

$$\dot{m} = A_2 \rho_2 w_2$$

Viteza de generare a entropiei se găsește din (2), ținând cont că din starea 2 până la atingerea echilibrului termomecanic cu mediul ambiant, puterea dezvoltată de fluid este nulă:

$$(\dot{S}_{gen})_{10} = \frac{A_2 \rho_2 w_2 \left[\frac{w_2^2}{2} + (ex_L)_2 \right]}{T_0}$$

Cum viteza nenulă de evacuare este singura sursă de ireversibilitate externă a procesului, exergia puterii $(Ex_p)_{wo}$ este dată de relația (18), iar aria A_o, care intervine în calculul acesteia se determină din ecuația:

$$A_2 \rho_2 = A_0 \rho_0$$

Cu notațiile din paragraful 5, se deduce imediat că:

$$\bar{m} = \sqrt{3}\bar{w}\,; \quad \bar{S}_{gen} = 3\sqrt{3}\bar{w}(\bar{w}^2 + e\bar{x}_L)$$

unde :

$$\bar{w} = \sqrt{\frac{w_2^2}{(2ex_L)_1}} \quad \text{şi} \quad \bar{ex}_L = \frac{(ex_L)_2}{(ex_L)_1}$$

Prin înlocuirea relaţiilor anterioare în ecuaţia (26), se găseşte că:

$$P_{10} = \frac{3\sqrt{3}}{2}\bar{w}(1-\bar{w}^2-\bar{ex}_L)\,(Ex_p)_{w_0} \tag{29}$$

Relaţia de mai sus arată că puterea se anulează pentru $\bar{w}$=0, caz în care debitul de fluid destins de turbină este nul şi pentru $\bar{w}=(1-ex_L)^{1/2}$, atunci când disipaţia externă consumă în întregime puterea disponibilă. Rezultă de aici că există o viteză w_{opt}, soluţie a ecuaţiei dP/dw=0.

$$\bar{w}_{opt} = \sqrt{\frac{1}{3}(1-\bar{ex}_L)} \tag{30}$$

care maximizează puterea dezvoltată de turbina endoreversibilă. Înlocuind (30) în (29), se obţine:

$$P_{max} = (1-\bar{ex}_L)^{\frac{3}{2}}(Ex_p)_w \tag{31}$$

Din (31) rezultă că puterea maximă dezvoltată de turbină este întotdeauna mai mică decât exergia puterii $(Ex_p)_{wo}$. Egalitatea dintre acestea are loc numai dacă ex_L=0, ceea ce presupune că starea 1* se află pe isentropa stării 0.

Pentru procesul considerat, expresia pierderii de putere $\dot{\Pi}$ se găseşte imediat din (27) şi (29):

$$\dot{\Pi}_{10} = \left[1-\frac{3\sqrt{3}}{2}\bar{w}(1-\bar{w}-\bar{ex}_L)\right](Ex_p)_{w_0} \tag{32}$$

şi cele arătate anterior demonstrează că aceasta este strict pozitivă chiar şi atunci când turbina funcţionează la regimul de putere maximă. În figura 10b se prezintă diagrama de bilanţ a exergiei puterii, care arată că procesul exoireversibil de destindere adiabatică este însoţit întotdeauna de pierderi de putere.

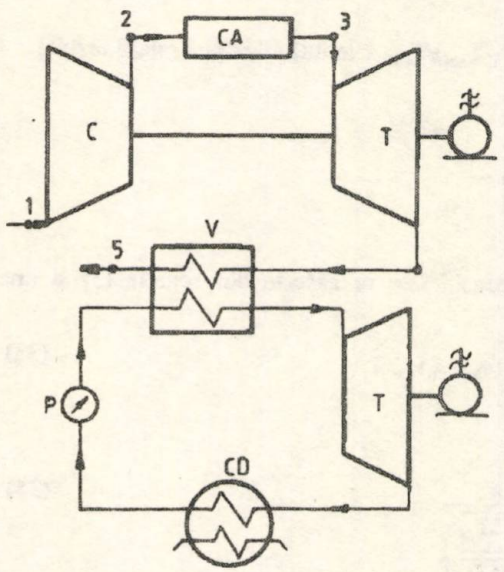


Fig. 11. Schema instalaţiei cu cicluri combinate: C-compresor; CA-cameră de ardere; T-turbină; V-vaporizator; CD-condensator; P-pompă

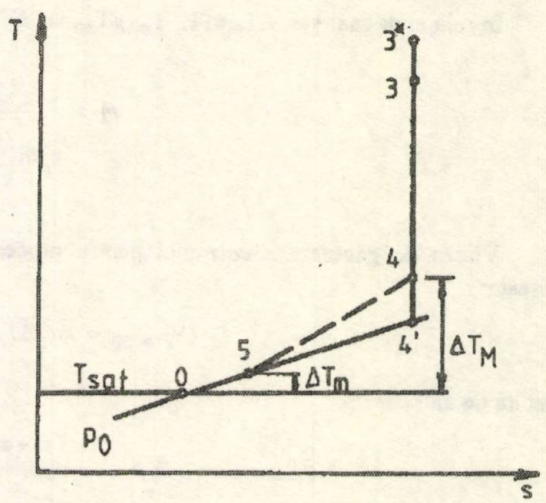


Fig. 12. Diagrama T-s a proceselor de destindere a gazelor de ardere în turbina ITG şi de schimb de căldură în vaporizator

b) Procesele de destindere şi schimb de căldură

Pentru utilizarea cât mai eficientă a energiei chimice a combustibilului, în energetică se folosesc tot mai frecvent instalaţii de turbine cu gaze (ITG) cuplate cu cele cu turbine cu abur (ITA) [6]. O astfel de soluţie simplificată este prezentată în figura 11. În ipoteza că ITA funcţionează după ciclul Carnot, gazele de ardere evacuate din turbina ITG sunt introduse în vaporizatorul ITA, apoi sunt evacuate în atmosferă.

În cele ce urmează se analizează cu ajutorul noţiunii de exergie a puterii procesul de destindere a gazelor de ardere în turbina ITG, urmat de cel de schimb de căldură dintre acestea şi vaporii saturaţi umezi. În figura 12 aceste procese sunt reprezentate în diagrama T-s. Evoluţia 3-4 este izentropică în timp ce evoluţia 4-5 este endo şi exoireversibilă. Ireversibilităţile externe sunt cauzate de diferenţa finită de temperatură a schimbului de căldură şi viteza nenulă de evacuare a gazelor de ardere din vaporizator. Ireversibilităţile interne se datorează rezistenţelor hidraulice ale traseului gazelor de ardere prin vaporizator şi se materializează prin pierderea de presiune p_4-po. În această situaţie, exergia puterii gazelor de ardere în starea 3 ar trebui determinată luând în considerare atât diferenţa finită de temperatură pentru procesul de transfer de căldură cât şi viteza nenulă de evacuare a agentului termodinamic în mediul ambiant. Ţinând cont de valorile exergiei lucrului mecanic în starea 3 şi de cele ale coeficientului global de schimb de căldură, rezultă că viteza nenulă de evacuare are o influenţă neglijabilă asupra exergiei puterii. Figura 9 arată că în asemenea cazuri exergia puterii se poate determina cu ecuaţia (10), iar viteza optimă de generare a entropiei cu relaţia (8). Starea 0 este definită aici de presiunea mediului ambiant p_0 şi de temperatura de saturaţie a aburului din vaporizator, T_{sat}, iar produsul (kA_S), care intervine în ecuaţia exergiei puterii este egal cu cel corespunzător vaporizatorului:

$$(kA_s)_{Ex_p} = (kA_s)_{vaporizator}$$

În ipoteza în care agentul termodinamic este gaz perfect, fluxul de căldură transferat vaporilor saturaţi umezi este dat de relaţia:

$$(\dot{Q}_{45})_{irev} = -kA_s\Delta T = -\dot{m}c_p(T_4 - T_5)$$

unde ΔT reprezintă temperatura medie logaritmică a schimbului de căldură:

$$\overline{\Delta T} = \frac{\overline{\Delta T_M}}{ln\left(\frac{\overline{\Delta T_M}}{\overline{\Delta T_m}}\right)}$$

În relaţia de mai sus, $\overline{\Delta T_M}=(T_4-T_{sat})/T_{sat}$ iar $\Delta T_m=(T_5-T_{sat})/T_{sat}$. Din ultimile două relaţii rezultă:

$$\dot{m} = \frac{kA_s}{c_p ln\left(\frac{\overline{\Delta T_M}}{\overline{\Delta T_m}}\right)}$$

Viteza de generare a entropiei pentru procesele considerate se găseşte din ecuaţia (3) şi are expresia:

$$(\dot{S}_{gen})_{30} = \dot{m}c_p\overline{\Delta T_M} - \dot{m}(s_3 - s_0) \tag{33}$$

Rezultă de aici că:

$$\bar{m} = \frac{(s_3 - s_0)\sqrt{\theta_m}}{c_p(\sqrt{\theta_m} - 1)\,ln\left(\frac{\overline{\Delta T_M}}{\overline{\Delta T_m}}\right)} \tag{34}$$

$$\bar{S}_{gen} = \frac{s_3 - s_1}{c_p} \frac{\sqrt{\theta_m}}{(\sqrt{\theta_m} - 1)^2} \frac{\frac{c_p \overline{\Delta T_M}}{(s_3 - s_1)} - 1}{ln\left(\frac{\overline{\Delta T_M}}{\overline{\Delta T_m}}\right)} \tag{35}$$

unde $\theta_m = T_m/T_{sat}$. Puterea dezvoltată de gazele de ardere în procesul 3-0 se găsește cu ajutorul relațiilor (26), (34) și (35).

$$P_{30} = \frac{(\overline{\Delta T_M})_{max} - \overline{\Delta T_M}}{(\sqrt{\theta_m} - 1)^2 ln \frac{\Delta T_M}{\Delta T_m}} (Ex_p)_{3^*} \tag{36}$$

cu $(\overline{\Delta T_M})_{max} = (T_3^* - T_{sat})/T_{sat}$. Din motive de comoditate, în notația exergiei puterii din relația (36) s-a renunțat la indicii corespunzători ireversibilităților. Se poate demonstra cu ușurință că, în limitele de variație ale mărimilor ΔT_M și ΔT_m:

$$0 < \overline{\Delta T_m} < \frac{(T_4 - T_{sat})}{T_{sat}} < \overline{\Delta T_M} < (\overline{\Delta T_M})_{max}$$

puterea dezvoltată este întotdeauna inferioară exergiei puterii. În plus, la ΔT_m constant, puterea este cu atât mai mică cu cât ΔT_M este mai mare.

În conformitate cu relațiile (27) și (36), pierderea de putere are expresia:

$$\dot{\Pi}_{30} = \frac{(\sqrt{\theta_m} - 1)^2 ln\left(\frac{\overline{\Delta T_M}}{\overline{\Delta T_m}}\right) - [(\overline{\Delta T_M})_{max} - \overline{\Delta T_M}]}{(\sqrt{\theta_m} - 1)^2 ln\left(\frac{\overline{\Delta T_M}}{\overline{\Delta T_m}}\right)} (Ex_p)_{3^*} \tag{37}$$

și este întotdeauna strict pozitivă. Se introduc următoarele notații:

$$(\overline{\Delta T_M})_0 = \frac{T_{4'} - T_{sat}}{T_{sat}} = \qquad \varepsilon = \frac{T_4 - T_{4'}}{T_{4'} - T_{sat}}$$

După dezvoltarea în serie a funcției $\ln(1+\varepsilon)$ și menținerea primului termen din această dezvoltare se obține că:

$$\dot{\Pi}_{30} = \frac{(\sqrt{\theta_m} - 1)^2 \left\{ ln\left[\frac{(\overline{\Delta T_M})_0}{\overline{\Delta T_m}}\right] + \varepsilon \right\} - [(\overline{\Delta T_M})_{max} - (\overline{\Delta T_M})_0 - \varepsilon (\overline{\Delta T_M})_0]}{(\sqrt{\theta_m} - 1)^2 ln\left[\frac{(\overline{\Delta T_M})_0}{\overline{\Delta T_m}}\right]} \tag{38}$$

În urma unor operații matematice elementare, relația (38) poate fi pusă sub forma:

$$\dot{\Pi}_{30} = (\dot{\Pi}_{30})_{ex} + (\dot{\Pi}_{30})_{in} + (\dot{\Pi}_{30})_{in-ex}$$

unde:

$$(\dot{\Pi}_{30})_{ex} = \left\{1 - \frac{(\overline{\Delta T_M})_{max} - (\overline{\Delta T_M})_0}{(\sqrt{\theta_m} - 1)^2 \ln\left[\frac{(\overline{\Delta T_M})_0}{\Delta T_M}\right]}\right\} (Ex_p)_{3^*}$$

și se obține din relația (38) pentru ε=0, caz în care schimbul de căldură are loc pe izobara endoreversibilă 4'-5. Sursa acestei pierderi de putere o constituie așadar ireversibilitățile externe ale procesului izobar de schimb de căldură, diferite de cele ale procesului izoterm în baza căruia se definește noțiunea de exergie a puterii;

$$(\dot{\Pi}_{30})_{in} = \frac{\varepsilon(\overline{\Delta T_M})_0 (Ex_p)_{3^*}}{(\sqrt{\theta_m} - 1)^2 \ln\left[\frac{(\overline{\Delta T_M})_0}{\overline{\Delta T_m}}\right]} = \dot{m} c_p (T_4 - T_{4'})$$

reprezintă, așa cum arată membrul drept, pierderea de putere cauzată de ireversibilitățile interne ale procesului de schimb de căldură;

$$(\dot{\Pi}_{30})_{in-ex} = \frac{\varepsilon (Ex_p)}{\ln\left[\frac{(\overline{\Delta T_M})_0}{\overline{\Delta T_m}}\right]} = \dot{m} \varepsilon c_p T_0 (\sqrt{\theta_m} - 1)^2$$

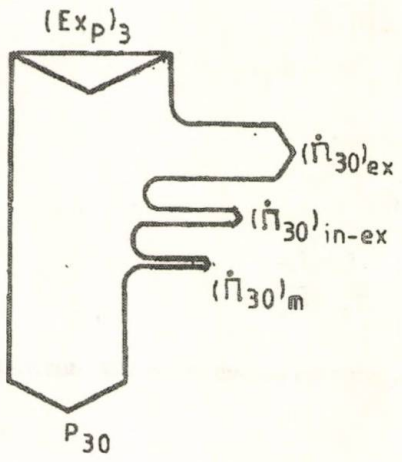


Fig. 13. Diagrama de bilanț pentru procesele de destindere și schimb de căldură

este cauzată de amplificarea ireversibilităților externe de către cele interne, care modifică starea gazelor de ardere la ieșirea din turbina ITG din 4' și 4 și măresc astfel diferența de temperatură corespunzătoare schimbului de căldură. În figura 13 este reprezentată diagrama de bilanț a exergiei puterii pentru procesele considerate. Pentru a putea evidenția importanța celor trei termeni care compun pierderea de putere $\dot{\Pi}_{30}$ s-au considerat următoarele date inițiale: $p_3^* = 9$ bar; $T_3^* = 1300$ K, $p_o = 1$ bar, $T_{sat} = 550$ K, $\Delta T_m = 20$ K, $p_4 - p_o = 250$ mm H_2O. În urma calculului efectuat, rezultă că $(\dot{\Pi}_{30})_{ex}$, $(\dot{\Pi}_{30})_{in-ex}$ reprezintă respectiv 95 %, 0,35 %, 4,65% din (Π_{30}). Se observă așadar că ponderea cea mai însemnată în structura pierderilor de putere este dată de cea datorată ireversibilităților externe cu care se desfășoară procesul izobar de schimb de căldură.

Concluzii

În cazul sistemelor termodinamice pentru care mediul ambiant are rolul suplimentar al unui rezervor de masă, a fost propus un model de definire a noțiunii de exergie a puterii, care ține cont de ireversibilitățile externe cauzate de schimbul de căldură la diferență finită de temperatură și de viteza nenulă de evacuare a agentului termodinamic în mediul ambiant. Modelul propus regăsește la limită cazurile particulare care iau în considerare separat cele două tipuri de ireversibilități.

În domeniul uzual de variație al raportului $\beta=kA_S/(\rho_o A_o)$, cuprins între 200 și 2000 $(m/s)^3K^{-1}$, la valori mari ale exergiei lucrului mecanic, de ordinul 100 kJ/kg și mai mult, viteza finită de evacuare are o influență neglijabilă asupra exergiei puterii.

În cazul aplicațiilor practice, expresia de calcul a exergiei puterii trebuie aleasă în corelație cu tipul ireversibilităților externe ce caracterizează procesele considerate. Pentru cele două procese de destindere analizate în această lucrare, producerea puterii este însoțită de pierderi, cu atât mai mari cu cât valoarea ireversibilităților externe diferă de cea corespunzătoare definirii noțiunii de exergie a puterii.

Bibliografie

1. RADCENCO, Vs., Elemente de termodinamică generalizată ireversibilă în timp finit și cu viteză finită, Tipografia U.P.B., 1992
2. FEIDT, M., Thermodynamique et optimisation energetyque de systemes et processus, Lavoisier, Paris, 1987
3. BEJAN, A., Advanced Engineering Thermodynamics, John Wiley & Son., 1988
4. STOICA, M., NAN, N., Time Irreversibility and Conversion Cycles, Ed. Academiei Române, București, 1993
5. STANCIU, D., MARINESCU, M. și ISVORANU, D., Optimizarea funcționării unor sisteme deschise pe baza termodinamicii în timp finit. Conferința Națională de Termodinamică, ed. IV, V. I, 1994, p. 58
6. CHISACOF, A. și MARINESCU, M., Folosirea ciclurilor combinate în scopul creșterii eficienței utilizării energiei primare. Revista Termotehnică, 1993, nr. 1, p. 60

Intrat în redacție: 25 VII 1994

manifestări științifice

Federația Europeană de Inginerie Chimică (European Federation of Chemical Engineering - EFCE) va organiza:

Al III-lea Simpozion Internațional de Inginerie Chimică la Presiuni Ridicate
(3rd International Symposium on High Pressure Chemical Engineering)
7 - 9 octombrie 1996, Zurich, Elveția

Relații suplimentare se pot obține la: *Prof. Dr. Ch. Trepp,* Institut fur Verfahrens - und Kaltechnik, ETH Zentrum, CH - 8092 Zurich, fax +41 1 262 04 43

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi eterici - IV -

Formarea compuşilor eterici cu structura ciclică pornindu-se de la: *o*-izopren-fenoli, fenoli orto izo pentan-diolici sau epoxizi izopentan-*o*-fenolici duce, în principiu, aşa cum deja am arătat, la două situaţii pe care le-am numit după natura ciclului format izoprenilare piranică sau izoprenilare furanică. Aşa cum deja s-a văzut la vremea cuvenită izoprenilarea piranică nu pune probleme deosebite, în sensul că ea duce în toate situaţiile discutate la eteri piranici cu o structură unică. Nu acelaşi este însă cazul izopropenilării furanice acolo unde apar două posibilităţi una dintre ele (cazul dunionei) amintind izoprenilarea piranică. Cel de al doilea caz însă are o defăşurare ce duce la apariţia unor structuri benzfuranice care au în poziţia *o* a nucleului furanic un radical *i*-propil. În multe situaţii acest radical conţine o legătură dublă sau o grupare alcoolică -OH legată la atomul de carbon terţiar (fiind cu alte cuvinte formula kriptoalchenică, hidratată, a primului compus). Nu este lipsit de interes nici faptul că în situaţiile în care acest radical izopropilic este saturat, el poate fi oxidat şi singura posibilitate de oxidare nu rămâne alta decât tot formarea grupei -OH alcoolice de mai sus. În figura 1 sunt prezentate principalele căi de formare a structurilor benzpiranice şi benzdihidrofuranice. Din compusul (I), care este un fenol cu structură de *o*-hidrioxi-*i*-pentenă se formează prin adiţia intramoleculară a grupei fenolice -OH la legătura dublă a radicalului *i*-pentenic, o structură benzdihidro-furanică α-(izopropilată). O asemenea structură ar putea fi oxidată cu foarte mare probabilitate la catena laterală izopropilică. O asemenea oxidare nu poate însă depăşi, prin natura situaţiei, nivelul unei hidroxilări (fiind vorba despre un atom de carbon terţiar). Acesta este compusul (V), un compus cel puţin la fel de important ca şi compusul (XII), în perspectiva unui proces deosebit de interesant. De asemenea, pornind de la compusul (II), care este un fenol cu structură *o*-hidroxi-*i*-pentanoxidică (de fapt mai precis vorbind epoxidică) se poate ajunge la acelaşi compus (V) tot printr-un proces de adiţie intramoleculară. De astă dată gruparea -OH fenolică se va adiţiona la structura epoxidică a cărei deschidere o va determina cam tot în felul în care ar face-o o moleculă de apă. Acest proces este deosebit de important dacă avem în vedere faptul că structura epoxidică este una deosebit de reactivă. Produsul de reacţie este şi el, la rândul său, unul extrem de util prin potenţialul său informaţional intrinsec destul de ridicat, exprimat printr-o reactivitate chimică diversificată la nivelul aceluiaşi proces. Am numit în această situaţie procesul deshidratării care decurge prin formarea unei legături duble fie la nivelul părţii finale a catenei, fie la nivelul inserţiei radicalului la ciclul furanic. În această ultimă situaţie se formează compusul (VI) care este probabil unul foarte reactiv, deoarece compuşii de acest fel nu au fost izolaţi dintre compuşii naturali. În schimb însă compuşii izomeri de tipul compusului (X) sunt destul de frecvenţi. În fine, revenind la compusul(VI) vom observa că acesta este în fond un compus izoprenic aşa cum sunt mulţi dar în care apare şi o legătură la atomul de oxigen prin care se produce o a doua fixare la ciclul benzenic. Este normal ca un asemenea compus izoprenic să poată face obiectul unei oxidări epoxidante aşa cum se întâmplă multor catene izoprenice. În acest fel formarea compusului (VII) ar fi o cale de rezolvare a problemei reactivităţii sporite a legăturii duble. Evident că nici compusul format nu poate avea o viaţă prea lungă datorită reactivităţii sale. Un asemenea lucru ar explica şi faptul că asemenea tip structural nu se găseşte în natură. Totuşi compusul format prin deschiderea hidrolitică a inelului epoxidic, compusul (VIII), deşi mai stabil, este şi el ca orice diol capabil de eliminare de apă şi fără discuţie că cea mai probabilă este cea prin care se formează structura benz-furanică, adică tocmai compusul (IX). Acest fel de compuşi este foarte frecvent şi această situaţie am şi ilustrat-o ceva mai înainte [1]. Ca şi în cazul formării compusului (V) şi în cazul compusului (IX) este posibilă o cale de formare oxidativă, din compusul (X). În fine, pornind şi de la compusul (III), care este un fenol *o*-hidroxi-*i*-pentandiolic, dar şi de la compusul (IV), care este un fenol *o*-hidroxi-*i*-pentadienic, se poate ajunge (fie printr-o eliminare dublă de apă în primul caz, fie printr-o adiţie) tot la acelaşi derivat - *i*-propilat al bendihidrofuranului, care poate trece fie în mod direct în compusul (X) şi apoi în compusul (IX), fie în compusul (V) şi apoi în compusul (VI), de unde va urma ruta oxidativă epoxidică. În fine, odată produse toate aceste procese, remarcăm formarea compuşilor (V) şi (IX), două tipuri de compuşi extrem de răspândiţi şi de la care avem convingerea fermă că derivă compuşii (XI) şi (XII), (a căror formare este marcată în figura 1 prin săgeţile mari). Aceste procese, adică (V)→(XI) şi (IX)→(XII), care de fapt sunt procese retroaldolice, nu sunt procese extrem de rare. Ceea ce însă este foarte semnificativ în acest caz este faptul că acest fel de proces retroaldolic este unul extrem de caracteristic metabolismului izoprenic propriu-zis. Şi în acest sens credem că cel mai bun argument este cazul izopulegonei, un compus diizoprenic ciclic. Iată cum calea *i*-pulegonei, proces tipic izoprenic, se regăseşte la derivaţii ciclici monoterpenici (adică la structurile furano-izoprenice).

Calea pulegonei
(C.P.) :
Ba(OH)2
+H2O (H⊕, OH⊖)
P.R.A.
+ (CH3)2CO
Ox. (+OH)
-H2O
+H2O
-2H2O
P.R.A.-(CH3)2CO

Fig. 1

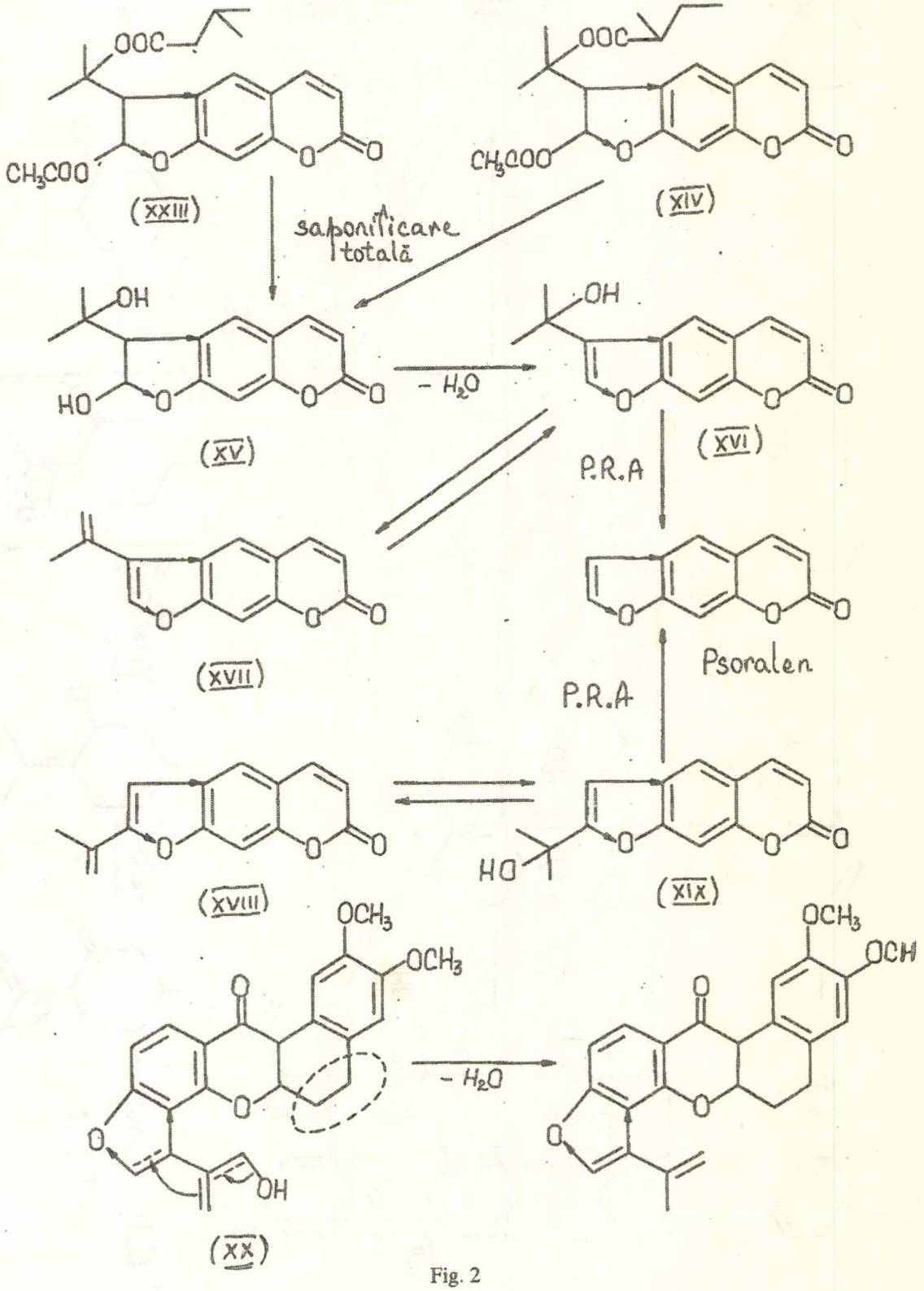

OOC
CH3COO
(XXIII)
saponificare totală
(XIV)
OH
HO
(XV)
- H2O
(XVI)
P.R.A
(XVII)
Psoralen
P.R.A
(XVIII)
HO
(XIX)
OCH3
OCH3
OH
(XX)
- H2O
OCH3
OCH

Fig. 2

În această situaţie, în pofida formării unei structuri mixte (fenol-monoterpenică), partea izoprenică îşi menţine propria individualitate din punct de vedere al reactivităţii practicând acest proces retroaldolic. Producerea proceselor prezentate în figura 1 este ilustrată de numeroase circumstanţe fiziologice naturale, aşa cum se va vedea, în parte, în figura 2. Compuşii naturali din figura 2, în ordinea prezentării lor sunt următorii: (XIII)-dehidrosamidină (din Ammi visanga); (XIV)-visanidină (din Amii visanga); (XVIII)-oroselona (din Athamanta oreoselinum); (XIX)-oroselol (din Athamanta oreoselinum) şi (XX)-amorfigenină (din Amorpha fruticosa). În primul rând atragem atenţia asupra faptului că primii doi compuşi, (XIII) şi (XIV), produşi de acelaşi taxon se caracterizează prin amplasarea structurii izopropil în poziţia α a structurii dihidrofuranice, fapt care ar semnifica, în termenii teoretici ai unui proces de adiţie, o adiţie la o structură izoprenică de tip 1,2 cu legarea atomului de carbon izoprenic numărul 1 la oxigenul grupei OH fenolice şi cu atomul de carbon izoprenic numărul 2 la atomul de carbon aromatic din poziţia orto (în raport cu atomul de carbon purtător al grupei -OH fenolice). Aceasta este o legare deosebit de rară şi într-o anumită formă se va regăsi şi la compusul (XX)-amorfigenina. Să se mai observe de asemenea că cei doi compuşi au grupările alcoolice terţiare esterificate în cei doi izomeri posibili ai izopentanului. Saponificarea totală a acestor doi compuşi (în realitate izomeri de valenţă) va duce la diolul (XV) a cărui deshidratare va avea ca rezultat formarea unei structuri furanice - compusul (XVI). Desigur nu trebuie pierdută din vedere nici posibilitatea de producere a procesului concurent al deschiderii ciclului cu formare consecutivă a unei grupe -CHO şi refacerea grupei -OH fenolice. În fine, odată format compusul (XVI), acesta va putea elimina în continuare apă, formând un β-izopropenil-psorolen sau va putea elimina acetonă printr-un proces retro-aldolic (PRA) formând chiar psorolenul (de asemenea, compus natural prezent în uleiul eteric de Psoralea corylifolia). De altfel în acelaşi taxon se găseşte şi psoralidina, un compus cu schelet pterocarpanic dar care, în locul structurii furanice, are un radical izoprenic şi o grupare -OH fenolică exact în poziţiile necesare formării inelului furanic. Asupra posibilităţii deshidratării compusului (XVI) cu formarea compusului (XVII) se poate face presupunerea că este un proces deosebit de probabil. În acest sens existenţa compuşilor (XVIII) şi (XIX) în acelaşi taxon pare a fi un foarte bun argument. Interesant rămâne faptul că şi compusul (XIX) ca şi compusul (XVI) poate elimina acetona printr-un PRA formând acelaşi compus - psoralenul. În privinţa primilor compuşi ca şi a celor două PRA se impuse concluzia că ne găsim într-un domeniu în care biochimia izoprenică se manifestă cu multă intensitate. De altfel esterificările cu acizi izopentanoici la asemenea compuşi diolici este deosebit de răspândită. În fine, cazul amorfigeninei este deosebit de interesant nu numai prin acelaşi tip de structură izopreno-furanică pe care o întâlnim la primii doi compuşi, dar în primul rând prin posibilitatea formării unei structuri furanice propriu-zise (prin migrarea legăturii duble reprezentată în figură prin săgeata curbă) şi prin formarea unei noi legături duble prin deshidratare (aşa cum arată în figură săgeata curbă), astfel încât apare o structură β-izopropenică la nucleul furanic format. Importanţa posibilităţii de formare a unui asemenea compus rezidă în posibilitatea realizării unui proces de rehidratare cu fixarea grupării -OH alcoolice la extremitatea ramificată a legăturii duble. Evident că, în asemenea condiţii, etapa imediat următoare va fi procesul retroaldolic de eliminare a unei molecule de acetonă şi formare a structurii benz-furanice nesubstituite. Există însă în problema structurii amorfigeninei şi alte elemente interesante. Printre acestea remarcăm stuctura dihidro-γ-piranică. De fapt, dacă privim cu atenţie, este vorba chiar de o structură dihidro-izo-flavonică în care componenta ligninică [2] este în gradul doi de evoluţie (având însă gruparea fenolică -OH caracteristică metilată). De asemenea, deosebit de interesantă apare formarea unei structuri ciclohexanice între ciclul γ-dihidro-piranic şi cel benzenic al structurii ligninice. În acest fel, prin intermediul unei unităţi C_2 (marcată în figură printr-o elipsă punctată) se realizează de fapt o structură de tipul tetrahidronaftalinei (tetralinei). Aromatizarea unei asemenea structuri ar duce la apariţia implicită a unei structuri flavonice şi totodată benz-tetrahidro-xantonice angulare. Revenind însă la chestiunea originii izoprenice a structurilor furanice din numeroşii compuşi benz-furanici naturali, trebuie să se aibă în vedere un fapt deosebit de important în privinţa chimiei ("in vitro", evident) izoprenice - marea mobilitate a acestei structuri, exprimată, printre altele, şi prin multiplele posibilităţi de amplasament şi reamplasament în raport cu structurile aromatice (dar nu numai în acestea). Astfel spus, există un foarte accentuat domeniu al chimiei izoprenice în care izomerizarea constituie motorul trecerii (adesea cu multă uşurinţă) de la o structură la alta (evident, vorbim despre structuri izomere). În anumite situaţii se pot înţelege chiar finalităţile acestor procese (desigur nu finalităţile ultime). Punerea în paralel a soluţiei izoprenice cu altele este chiar de natură să ducă la anumite concluzii interesante. Pentru a ilustra cele spuse mai sus, în figura 3 se vor prezenta anumite cazuri pe care le socotim privilegiate şi ilustrative. Compuşii naturali sunt, în ordinea prezentării lor, următorii: (XXI)-lapacol (din lemnul de Tecoma leucoxylon şi araliacea şi Paratecoma peroba) şi (XXV)-duniona (din din frunzele Streptocarpus dunnii). Aşa cum se poate remarca, cei doi compuşi sunt ambii naftochinone.

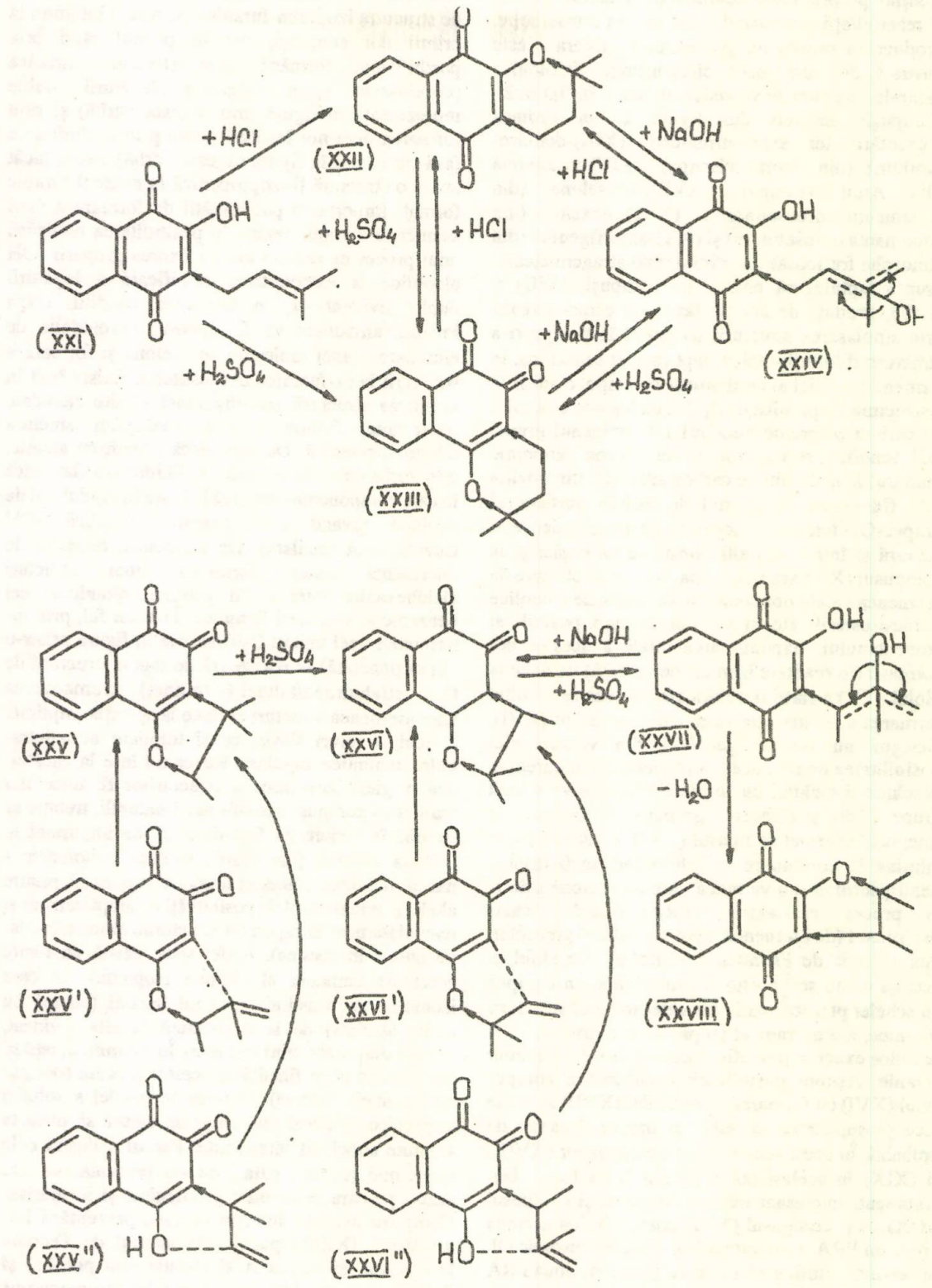

+HCl
+NaOH
+HCl
+H2SO4
+HCl
+NaOH
+H2SO4
+H2SO4
OH
OH
OH
(XXI)
(XXII)
(XXIII)
(XXIV)
+H2SO4
+NaOH
+H2SO4
OH
OH
-H2O
(XXV)
(XXVI)
(XXVII)
(XXV')
(XXVI')
(XXVIII)
(XXV'')
(XXVI'')
HO
HO

Fig. 3.

Dar ceea ce este şi particular şi deosebit de interesant în cazul acestor compuşi este faptul că ei pot să se prezinte fie ca *orto* fie ca *para* chinone. În natură cei mai frecvenţi compuşi rămân cei para-chinonici. În privinţa lapacolului trebuie făcută precizarea că în acest sens există chiar un argument natural care pledează în sensul celor afirmate mai sus. Este vorba de faptul că gruparea -OH fenolică din poziţia 2, adică aceea care face posibilă apariţia unei structuri ortochinonice, apare ulterior în structura compusului, în natură fiind cunoscut şi compusul căruia îi lipseşte această grupare, adică dezoxi-lapacolul. De asemenea, remarcăm (şi nu ca o simplă curiozitate) existenţa în natură şi a lomatiolului, un compus în care unul dintre atomii de hidrogen ai uneia din cele două grupe metil ale radicalului alifatic este înlocuit cu o grupare -OH (alcoolică, evident). Această situaţie aminteşte întrucâtva cazul amorfigeninei, numai că în această situaţie (în care structura izoprenică încă nu a reacţionat ciclizant) este încă şi mai vizibilă posibilitatea refacerii integrale a structurii izoprenice prin migrarea centripetă a legăturii duble (în raport cu nucleul) şi apoi eliminarea apei. Desigur asupra reactivităţii unui asemenea compus "stricto sensu" izoprenic ar putea fi spuse mai multe. Pentru moment însă, revenind la problema în discuţie, vom constata existenţa posibilităţii de ciclizare numai piranoprenică; indiferent de natura acestuia se exprimă în mod specific atunci când este vorba despre natura sistemului chinonic. Astfel, acidul clorhidric determină o asemenea ciclizare încât se formează compusul *para*-chinonic (i.e. α- lapacona), în timp ce acidul sulfuric determină formarea sistemului *orto*-chinonic (i.e. β-lapacona). Să mai reţinem faptul că formarea acestor sisteme este atât de strâns legată de agenţii ciclizanţi încât atunci când se formează sistemul *para*-chinonic acesta devine *orto*-chinonic la tratare cu H_2SO_4, iar când se formează sistemul orto-chinonic acesta trece în sistemul para-chinonic la tratare cu acid clorhidric. În fine, ambele chinone cu ciclul piranic suferă o deschidere de ciclu cu formarea alcoolului terţiar corespunzător, compusul (XXIV) adică hidroxi-hidro-lapacolul (a cărui deshidratare poate duce fie la formarea unei legături duble marginale fie a uneia interioare, adică refacerea structurii iniţiale). Deosebit de interesantă în acest ciclu de reacţii rămâne mobilitatea structurii izoprenice care face posibilă realizarea tuturor acestor compuşi, după cum nu mai puţin interesantă rămâne specificitatea anionului pentru tipul de sisteme chinonic (însă în limitele aceluiaşi tip ciclizare, adică piranoprenică). Asupra utilizării în sistemele naturale de sinteză a acestui efect este însă prematur să ne pronunţăm, deşi această posibilitate nu poate fi exclusă. În orice caz problema necesită o cercetare mai aprofundată. Trecând la cea de a doua situaţie, aceea a dunionei, trebuie să observăm aceeaşi specificitate de anion (H_2SO_4) pentru formarea structurii *orto*-naftochinonice, cu deosebirea că în această situaţie ciclizarea este furano-prenică, ceea ce ar sugera concluzia că indiferent de tipul ciclizării (furano-prenică sau piranoprenică) specificitatea anionului pentru tipul de structură chinonică se menţine. În această situaţie problema este încă şi mai limpede, în sensul că trecerea de la dunionă compusul (XXV), la -*i*-dunionă-compusul (XXVI) nu se poate face fără inversarea celor două puncte de inserţie a scheletului izoprenic(respectiv nucleul aromatic şi atomul de oxigen al grupei -OH fenolice). Trecerea de la -*i*-duniona la compusul alcoolic are ca efect, ca şi în cazul precedent, formarea unui alcool terţiar din a cărui deshidratare poate rezulta fie compusul (XXVI) fie un izomer al acestuia în care legătura dublă să fie amplasată în poziţia 2,3 a scheletului izoprenic. În fine, dacă avem în vedere posibilitatea trecerii reciproce a compuşilor (XXV) şi (XXVI) unul în celălalt, nu se poate trece peste felul în care se vor scinda legăturile care asigură ciclitatea structurii dihidrofuranice. Astfel, în cazul compusului (XXV) desfacerea legăturii carbon-carbon ar duce la formarea unui fel de oxigen fenolic izoprenilat foarte nenatural. Ruperea legăturii carbon-oxigen ar duce, în schimb, la formarea unei structuri în care izoprenilarea este cunoscută [3] şi caracteristică unei etape timpurii a metabolismului atât terţiar cât şi cuaternar. În cazul compusului (XXVI) ruperea legăturii carbon-carbon ar duce la apariţia unui oxigen fenolic izoprenilat ca în cazul precedent. Ruperea legăturii carbon-oxigen ar duce însă la formarea unui compus cu o izoprenilare nucleară deosebit de neobişnuită (aşa cum s-a mai întâmplat şi în cazul precedent, atunci când am presupus ruperea legăturii carbon-carbon). Există în privinţa dunionei un element deosebit de neobişnuit în felul în care este amplasată stuctura izopentenică. Spunând că situaţia este neobişnuită înţelegem că este dreosebit de rară şi dacă am judeca în termenii sintezei structurii furanice printr-un proces de adiţie ar trebui să admitem o adiţie 2,3 într-un sistem dienic (ceea ce este destul de greu de admis ca fiind un proces obişnuit). Cu toate acestea, cel puţin în sensul existenţei unui substituent alchilic în poziţia β a ciclului furanic, situaţia nu este, totuşi, lipsită de oarecare analogie. În acest sens, existenţa tanshinonei I şi II ca şi cea a kripto-tanshinonei este un fir pe care se poate merge în mod util şi acesta nu numai pentru situaţia structurii furanice ci mai ales pentru faptul că aceşti compuşi prin structura lor generală fac o trimitere destul de transparentă la metabolismul izoprenic. Şi mai ales este cazul să nu omitem amănuntul structural că ciclul furanic dihidrofuranic şi în situaţia acestor compuşi determină "îngheţarea" structurii *orto*-chinonice (şi nu a oricărui fel de *orto*-chinonă ci a unei fenantrachinone, care este, prin urmare, una foarte suspectă de origine izoprenică, cel puţin de la un anumit punct înainte). Aparte însă de aceste aspecte mai puţin obişnuite se impune concluzia că prin

realizarea ciclurilor furanice sau dehidrofuranice (în forma benz-furanică sau benz-dihidrofuranică) catenele *i*-pentanice, *i*-pentenice, kripto-*i*-pentenice sau kripto-*i*-pentadienice realizează formarea selectivă a unui anumit fel de sistem chinonic, respectiv sistemul *orto* chinonic, în dauna altuia (adică sistemul *para* chinonic). Putem conchide că prin filiera izoprenică, legătura eterică ciclizată este un mijloc de manifestare a opțiunii biosistemelor în favoarea unui anumit gen de structură a cărui raritate este notorie - structura orto-chinonică. Un asemenea caz de opțiune a mai fost întâlnit în situația flebiarubinei [4] când însă a avut loc imobilizarea nu a unei singure grupe fenolice, ci în mod concomitent a două asemenea grupe printr-un proces eterificat dublu, însă ceva mai particular fiind vorba de formarea unui acetal (și încă al formaldehidei). Pentru a putea încheia discuția structurii dunionei ca un caz de formare selectivă a structurilor *orto*-chinonice este necesar să se aibă în vedere faptul că atunci când are loc deschiderea hidrolitică a nucleului furanic se formează compusul (XXVII) adică hidroxi-hidro-izoduniolul. După cum se observă, acesta ar putea să refacă structura furanică în două moduri. Cel mai simplu ar fi gruparea -OH alcoolică să elimine apă cu gruparea -OH fenolică (din poziția 2 a structurii naftalinice), formând compusul (XXVIII), un analog al compusului (XXVI), de care diferă însă prin aceea că în loc să fixeze o structură *o*-chinonică ar fixa o structură *p*-chinonică. Cea de a doua posibilitate ar fi eliminarea ciclizantă tot a unei molecule de apă între aceeași grupare -OH alcoolică și gruparea -OH fenolică (din poziția 4 a structurii naftalice) formată prin izomerizarea *p*-chinonei la *o*-chinonă. Aceasta este situația preferată. Concluzia primă a acestui fapt ramâne desigur opțiunea *orto*-chinonică, dar nu mai puțin important rămâne faptul că o asemenea opțiune poate fi afirmată numai pe fondul existenței adevărate a unei izomerii între cele două tipuri de sisteme chinonice. Nu mai puțin interesant rămâne și un alt fapt. Pe fondul atâtor izomerizări, care presupun desfaceri și refaceri de multiple feluri de legături, odată formată duniona, aceasta nu poate trece la structura nici uneia din cele două lapacone (chiar dacă una din acestea blochează ca și ea gruparea fenolică -OH din poziția 4 a structurii naftelice), iar formarea compusului (XXIV) nu are nici ea loc. Ceva mai mult, formarea celor două dunione izomere nu servește altceva decât numai și numai structurii ortochinonice. Dacă acest lucru va fi corelat cu situația deja prezentată a atrovenetinei ar fi natural să se considere că acest mecanism (ca și alegerea structurii ortochinonice) constituie trăsăturile relicte ale unui trecut metabolic conservat în cazul unor taxoni inferori sau a unor superiori, care din motive care ne scapă, manifestă un conservatorism ceva mai pronunțat. În fine, și nu de dragul paradoxului, trebuie să spunem că structura izoprenică este nu numai o conservatoare a structurii ortochinonice ci poate fi, din contră, și o interdictivă structurală a formării structurii *orto*-chinonice așa cum este cazul acidului *i*-byak-angelicoic, unde triolul *i*-pentanic eterifică două grupări -OH *orto* poziționate, formând un ciclu benz-dioxanic. Ar mai fi de reținut faptul deosebit de important că formarea acestui compus este concurențială din perspectiva formării legăturii eterice, care se substituie în acest caz legăturii eterice din byak-angelicină, în a cărei moleculă se desface legătura esterică a unei grupe carboxil cu gruparea -OH fenolică (o legătură asigurătoare a structurii ciclice, caracteristică cumarinelor). Așa cum arătam la timpul cuvenit, formarea acestui compus dioxanic este realizabilă în mod egal (dacă nu chiar încă mult mai probabil din considerente de reactivitate) și pornindu-se de la byak-angelicol, cumarina epoxi-izoprenilată corespunzătoare aflată ca și ceilalți doi compuși în același taxon (adică Angelica glabra). Înainte de a trece la detalierea metabolismului izopren-furanic se va face o paranteză prin analiza unor compuși ale căror structuri furanice nu provin, în mod cert, din procese de transformare a unor structuri *izo*-pentanice (adică izoprenice). Compușii naturali prezentați în figura 4 sunt: (XXIX)-egonol (din fructe de Styrax sp.); (XXX)-erosnina și (XXXI)-pahirizonă-(ambele din Pachyrrhisus erosus). Structura benz-furanică a compusului (XXIX) se relizează cu multă probabilitate conform schemei prezentate în figura 4. Procesul principal îl constituie acilarea cu derivatul acidului fenil-acetic al compusului fenolic, așa cum derivatul cinamic acila în cazul sintezei compușilor flavonici. De altfel și compusul (XXIX) amintește destul de mult structura flavonică, radicalul arilic legat la nucleul furanic putând fi considerat ca și acolo o veritabilă componentă ligninică (și anume în gradul II de evoluție). Am putea considera chiar, fără să greșim, că acest compus este o fosilă biochimică în al cărei caz partea ancestrală o constituie precursorul componentei ligninice, având structura C_2-Ar și nu C_3-Ar (așa cum se întâlnește la compușii actuali). De fapt în acest sens, așa cum am arătat în lucrarea [5], ar trebui considerată și situația evolutivă a auronelor în raport cu flavonele (și derivații lor), care sunt mult mai frecvente ca o consecință a poziției lor evolutive finale în raport cu auronele. În figura 4, pentru a nu încărca prea mult reprezentarea și în scopul de a face mai ușor de urmărit partea interesantă a procesului sintezei egonolului, am notat radicalul HO-$(CH_2)_3$- cu R și radicalul metoxil cu R'. Așa cum se poate observa, după acilare procesul comportă succesiv o enolizare, o autoadiție ciclizantă și în final o deshidratare. Dacă se va considera structura precursorului fenolic al egonolului se va constata faptul că grupare metoxil are un anumit caracter interdictiv, orientând procesul acilării în poziția *orto* față de gruparea -OH.

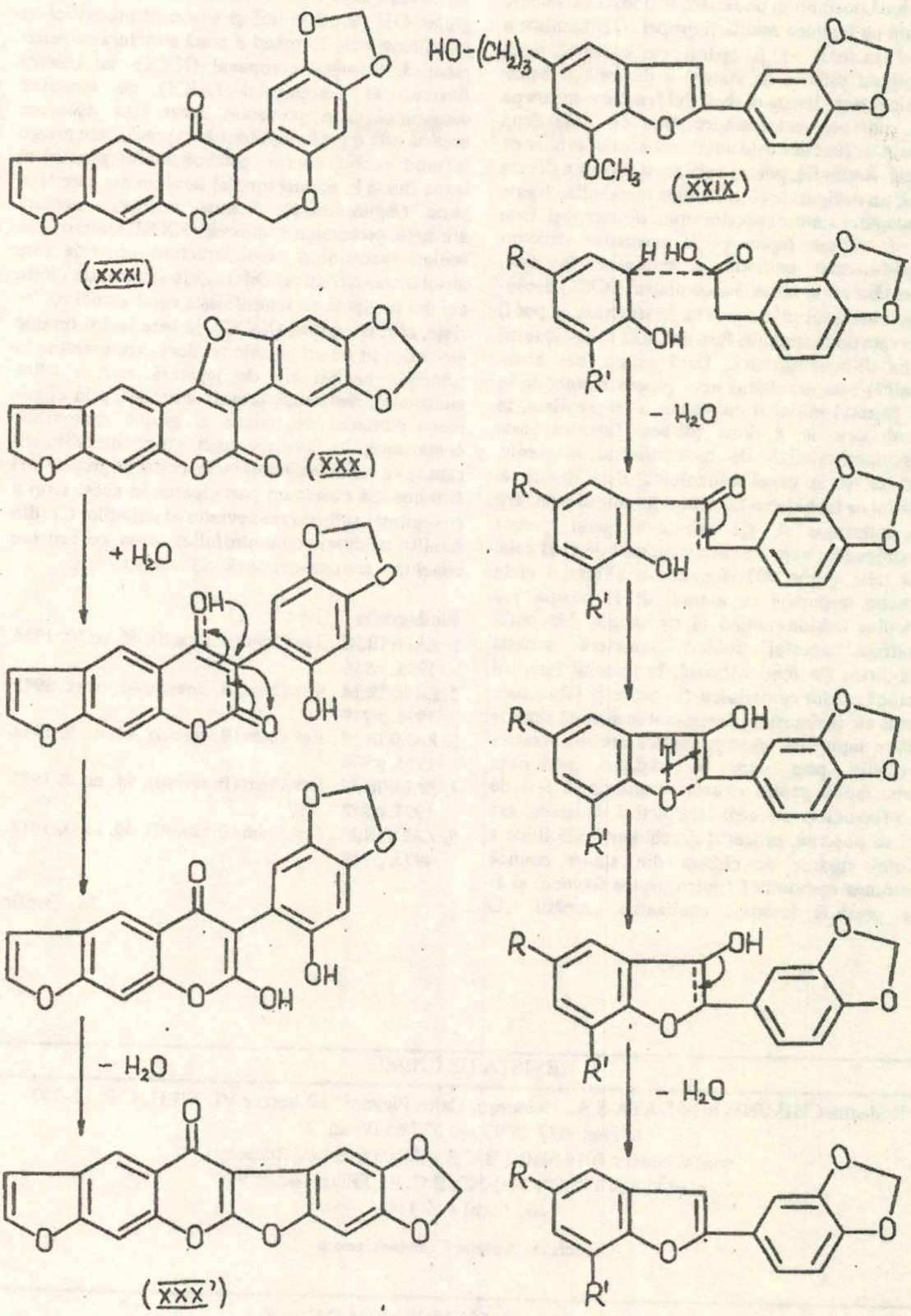


Fig.4

Să mai reţinem faptul că în absenţa grupării metoxil cele două posibilităţi de acilare ar fi fost echivalente în timp ce înaintea metilării grupei -OH fenolice a grupei metoxil ar fi apărut cu adevărat două posibilităţi diferite de sinteză a derivatului benz-furanic. Dacă sinteza derivatului fenolic a decurs pe calea sintezei acetogeninice, una din cele două grupe -OH fenolice este ulterioară actului primar de sinteză. Raţiunile, pentru care acest proces a decurs astfel, ţin desigur de considerente metabolice legate de începutul sintezei acestor tipuri de compuşi. Este însă de reţinut faptul că la asemenea structuri benzo-furanice evoluţia a renunţat. În fine, prezentăm cazul erosninei compusul (XXX) deosebit de interesant prin aceea ca în structura sa pot fi observate două structuri furanice, una benz-furanică şi alta di-benz-furanică. Dacă prima (cea benz-furanică) este rezultatul unui proces metabolic în care punctul iniţial îl constituie o izoprenilare, în schimb cea de a doua (di-benz-furanică) este indiscutabil străină de metabolismul izoprenic, exact ca şi în cazul egonolului. Este destul de probabil ca închiderea nucleului furanic al structurii di-benz-furanice să fie rezultatul unui proces dehidrogenant care a eliminat atomul de H al celei de a treia grupe -OH fenolice a ultimului ciclu aromatic împreună cu atomul de H poziţia γ a nucleului dehidropiranic al cumarinei. De altfel literatrura acestui subiect consacră această posibilitate (în fond naturală, în temeiul înrudirii metabolismelor cumarinice, flavonice şi *i*-flavonice cu cele ale taninurilor). Interesant în această situaţie rămâne faptul că legătura eterică are un caracter interdictiv prin care se exprimă preferinţa biosistemului pentru structura cumarinică faţă de cea *i*-flavonică. Spunem interdictivă deoarece, aşa cum se observă, procesul deschiderii hidrolitice a inelului furanic ar elibera din starea enolică funcţiunea carbonilică (tipică pentru flavone) şi ar face posibilă totodată enolizarea grupării CO carboxilice care închide ciclul cumarinic. Ar mai fi de precizat faptul că în această situaţie, cele două grupe -OH (una fenolică şi una enolcarboxilică ar putea reacţiona, formând o nouă structură di-benz-piranică, formând compusul (XXX)- un izomer flavonic al compusului (XXX) cu structură cumarinică. Am prezentat acest fapt deoarece aceasta este o preferinţă fermă, expresă, care merge în mod vizibil, contra metabolismului general al taxonului şi în acelaşi timp al familiei din care face parte (leguminoase). Pentru a ilustra această afirmaţie prezentăm compusul (XXXI) sintetizat de acelaşi taxon şi a cărui structură generală este absolut caracteristică. Diferenţele structurale dintre cei doi compuşi au semnificaţia certă a unei preferinţe, căci compusul (XXXI), în care inelul furanic este înlocuit cu un piranic (şi deci care menţine în principiu acelaşi tip de legătură eterică adică ciclizantă), realizează această structură prin eliminarea atomului de oxigen al grupei carboxilice cumarinice, în favoarea unei grupe hidroximetil care se va eterifica ulterior cu participarea grupei -OH fenolice. Să observăm participarea în acest scop a cuvenitului cofactor manevrator al unităţilor C_1 (din familia acidului tetrahidrofolic), ceea ce impune concluzia unui proces enzimatic dirijat.

Bibliografie

1. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(Bucureşti), **46**, nr.10, 1948, 1995, p.948
2. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(Bucureşti), **45**, nr.11, 1948, 1994, p.948
3. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr. 9, 1948, 1993, p.948
4. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr. 2, 1948, 1993, p.948
5. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(Bucureşti), **46**, nr. 5, 1948, 1995, p.948

M. Zamfir

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE
PE ANUL 1996
LA PUBLICAŢIILE

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atât specialiştilor din cercetare cât şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector 6
Telefon: (01) 6 37 65 00/21 sau 6 37 25 93
Telefax: (01) 222 91 65
Cont virament: 401 440 101, BCR - filiala Plevnei, Bucureşti

NF

ORGANIZAŢIE PATRONALĂ A PRODUCĂTORILOR DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA

"NITROFOSFOR"

Înfiinţată în anul 1995 organizaţia cuprinde toate combinatele chimice din România, care au produs şi produc îngrăşăminte chimice

NF

✳ Organizaţia este persoană juridică, constituită pe criteriul ramurei de activitate, autonomă, neguvernamentală, apolitică, fără realizare de profit

✳ Organizaţia se ocupă cu problemele tehnice, economice, comerciale şi sociale, ale combinatelor chimice producătoare de îngrăşăminte din România

Organizaţia răspunde la orice solicitare legată de activitatea combinatelor producătoare de îngrăşăminte chimice

NITROFOSFOR **NF**

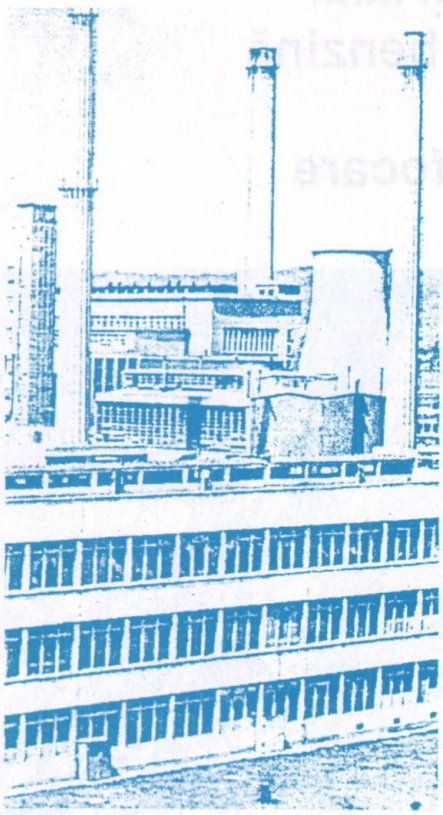
Bucureşti

Splaiul Independenţei 202A, etaj 6, camera 20-21

Tel/Fax : 01/638 40 70/ 234

U. S. G.

S.C. UZINELE SODICE GOVORA S.A.
Râmnicu Vâlcea , Str. Uzinei nr. 1
Telefon: 050/710501, Telex: 48 215
Fax: 050/710504; 068/153382



S.C. UZINELE SODICE GOVORA este cel mai mare fabricant de produse sodice din România. Înfiinţată în 1959, iniţial producând sodă calcinată şi sodă caustică, dispune de o experienţă remarcabilă şi este o firmă cu tradiţie în domeniu.

Produse purtând marca **U.S.G.** sunt exportate în peste 40 de ţări şi sunt recunoscute pentru calitatea lor.

În prezent, gama de produse a **U.S.G.** cuprinde:

- *SODĂ CALCINATĂ (UŞOARĂ ŞI GREA)*
- *SODĂ CAUSTICĂ (LICHIDĂ, BLOC, FULGI)*
- *SITE MOLECULARE*
- *SULFURĂ DE SODIU*
- *SILICAT DE SODIU (LICHID, SOLID)*
- *DETERGENŢI (PULBERE, PASTĂ)*

Tradiţia, experienţa, tehnologia avansată, calitatea superioară a produselor noastre, flexibilitatea şi corectitudinea în afaceri sunt atuurile Uzinelor Sodice Govora.

⇒CONTAŢI PE EXPERIENŢA NOASTRĂ
U.S.G. NU VĂ VA ÎNŞELA AŞTEPTĂRILE !⇐

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PETROBRAZI S.A.

Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ

fondat în 1934

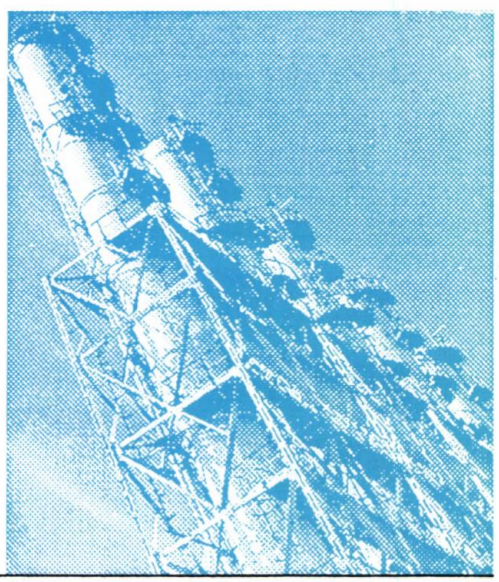
Produce şi livrează:

PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională

2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA

Telefon: +40-(0) 44-14 31 21, 14 46 42

Fax: +40-(0) 44-11 26 16

Telex: 19343 petrob

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PARTENERUL IDEAL

OIL TERMINAL S.A.

TERMINAL CONSTANTA

Str. Caraiman nr.2 , 8700 Constanţa ROMÂNIA
telefon: 041-664370 telex: 041-616083
telex: 14210 R.C. J/13/512/1991

☛ O firmă de importanţă mare pe raza municipiului Constanţa, un partener ideal la care pot apela agenţii economici din ţară şi străinătate în vederea importului de ţiţei şi exportului de produse petroliere

☛ OIL TERMINAL lucrează non-stop efectuând activităţi de prestări de servicii şi operaţiuni privind primirea, descărcarea, depozitarea şi condiţionarea produselor petroliere, petrochimice şi chimice şi alte produse chimice lichide

☛ OIL TERMINAL execută analize fizico-chimice ale produselor petroliere în laboratoarele proprii

ROMANIA;
3700 ORADEA;
ȘOS. BORȘULUI 35

SINTEZA® SA

TEL: 059/140130
TELEX: 34377
FAX: 162224

THROUGH ITS BRANCHES EXPORTS PROPER PRODUCTS ALL OVER THE WORLD

■ SC SINTOR SA

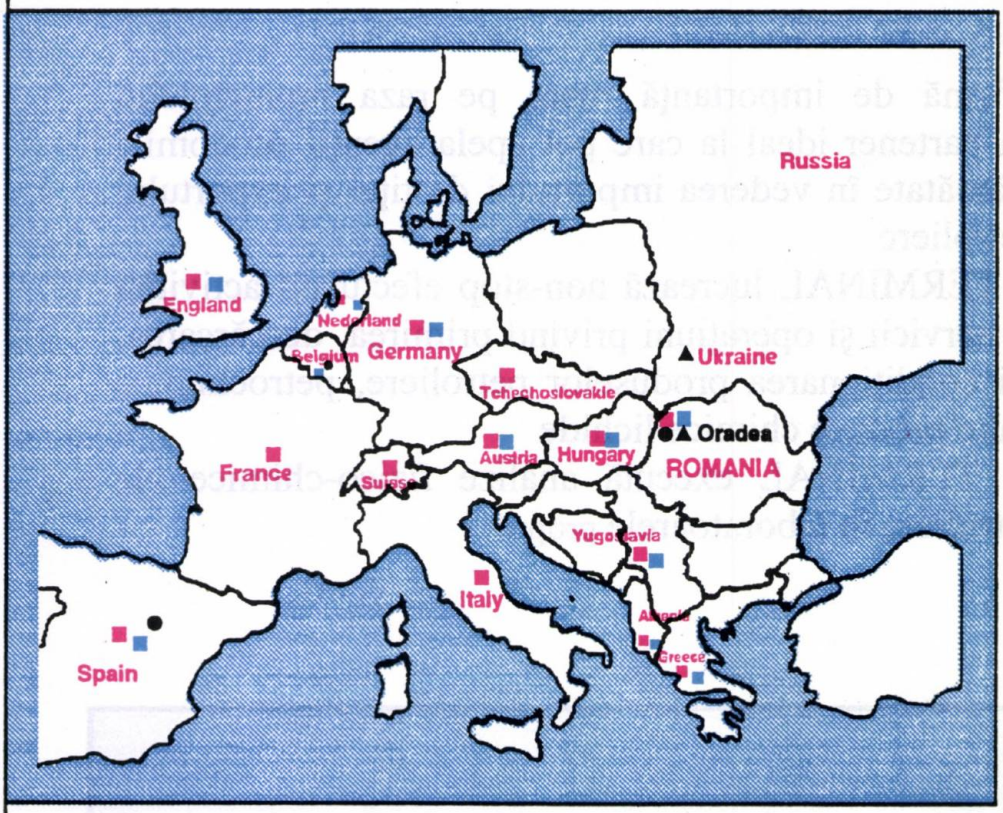
3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 163873

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE
- MALATHION
- DIMETHOATE
- ALKYL HALIDES
- FLOTATION COLLECTORS

■ SC CHIMPROD SA

3700 ORADEA, STR. CHIMIEI 3-5,
FAX: 163933

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE



COUNTRIES FROM OTHER CONTINENTS

- ■ Korea
- ■ Singapore
- ■ Hong Kong
- ■■ Vietnam
- ■ Indonezia
- ■■● USA
- ■■ Thailand
- ■ Jordan
- ●▲ Egypt
- ● Japan
- ▲ Libia

● SC PIGMENTI SA

3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 154827

- GREEN CHROMIUM OXIDE
- ZINC PHOSPHATE
- ZINC CHROMIATE
- BARIUM CHROMIATE
- ANTICORROSIVE IRON OXIDES
- STABILIZERS FOR PLASTICS INDUSTRY

▲ SC SINTEZA COLOR SA

3700 ORADEA, STR. CLUJULUI 159,
FAX: 118679

- MINIMUM - BASED ALKYDIC PRIMERS
- OIL PAINTS
- ALKYDIC RESIN - BASED PAINTS

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR ÉS KÖZPONTI 1863 ORSZÁGOS

➢ UN PARTENER PE MĂSURA EXIGENŢELOR DVS.

PETROMIDIA S.A.

DN 22B, KM23, 8700 CONSTANŢA

VĂ OFERĂ CALITATEA PRODUSELOR SALE

- Benzine
- Motorine
- Petrol
- Aragaz
- Alţi combustibili
- Cocs de petrol
- Sulf
- Antigel
- Polipropilenă
- Saci din polietilenă
- Dopuri din plastic
- Bidoane din plastic 1L
- Sacoşe din plastic

ŞI A SERVICIILOR SALE IREPROŞABILE

- ⇨ Acoperiri cu pulberi metalice
- ⇨ Alinieri (centraje) utilaje dinamice
- ⇨ Măsurători vibraţii şi diagnosticare utilaje dinamice
- ⇨ Echilibrări dinamice, inclusiv la poziţie
- ⇨ Recondiţionarea gradului de uzură a lagărelor
- ⇨ Consultanţă în domeniul utilajelor dinamice
- ⇨ Activităţi de control industrial

CU PETROMIDIA AŢI FĂCUT

CEA MAI BUNĂ ALEGERE

CONTACTAŢI-NE CHIAR ACUM !

TELEFON : 041/661404/762708 - DIRECTOR COMERCIAL
041/762623 - SERVICIUL VÂNZĂRI
041/661966 - SERVICIUL MARKETING
041/762956 - SERVICIUL MECANIC

FAX : 041/638452/638460/638405

OLTCHIM S.A. RÂMNICU VÂLCEA,
UNITATE DE BAZA A CHIMIEI
ROMÂNESTI, CU PESTE 30 DE ANI DE
ACTIVITATE IN DOMENIU

PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU PESTE 200 DE FIRME DIN 54 DE TARI

OFERA LA EXPORT PESTE 30 DE PRODUSE DINTRE CARE :

PVC suspensie
Soda caustica
Solventi clorurati
Glicoli
Amine
Lindan

COOPEREAZA CU CELE MAI BUNE FIRME DIN LUME PENTRU FORMULAREA SI CONDITIONAREA DE PESTICIDE

OLTCHIM
RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce şi va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienţi pentru ambalarea produselor pesticide condiţionate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcţii
Panouri din PVC pentru construcţii

NOU NOU NOU NOU